

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES**



**TESIS DOCTORAL**

**Crecimiento y caracterización de películas  
delgadas de Bi electrodepositadas sobre  
sustratos de n-GaAs**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

**Alicia Prados Díaz**

DIRECTORES

**Lucas Pérez García**  
**Rocío Ranchal Sánchez**

Madrid, 2017



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Departamento de Física de Materiales

# Crecimiento y caracterización de películas delgadas de Bi electrodepositadas sobre sustratos de n-GaAs

Memoria que presenta

**Alicia Prados Díaz**

para obtener el título de Doctor en Física

Dirigido por:

**Dr. Lucas Pérez García**

**Dra. Rocío Ranchal Sánchez**

Septiembre 2016





# Resumen

## Introducción y objetivos

El bismuto (Bi) es un semimetal con unas propiedades electrónicas altamente interesantes, entre las que destacan su fuerte interacción espín-órbita, baja densidad de portadores, alta movilidad de éstos y una superficie de Fermi altamente anisótropa. Tanto el recorrido libre medio, como la longitud de onda de Fermi de los electrones tienen valores considerablemente altos en comparación con otros metales. Esto convierte al Bi en un material propicio para la observación de efectos de tamaño, tanto clásicos como cuánticos.

Los efectos de tamaño son responsables de las peculiares propiedades de transporte y magnetotransporte del Bi con baja dimensionalidad. Tanto películas delgadas como nanohilos muestran oscilaciones en la conductividad eléctrica, el coeficiente Hall y la magnetorresistencia. Por ejemplo, debido al confinamiento de los electrones, se ha observado una transición semimetal-semiconductor en películas con espesores del orden de 30-40 nm, así como fenómenos de antilocalización débil en nanohilos. Por otro lado, los estados superficiales del Bi son fuertemente metálicos y constituyen la principal contribución de la conductividad y magnetorresistencia a baja temperatura. Además, algunos autores afirman que una película de Bi formada por una única bicapa se comportará como un aislante topológico.

Los efectos anteriormente citados suelen ser altamente sensibles a la calidad cristalina de las nanoestructuras de Bi, ya que defectos extensos y fronteras de grano actúan como centros de dispersión de electrones, reduciendo su recorrido libre medio. Dentro de las técnicas de crecimiento que permiten fabricar películas delgadas de Bi, la electrodeposición se muestra como la más adecuada por su relación calidad-precio. Esta técnica permite el

crecimiento de películas delgadas y nanoestructuras de una forma económica y fácilmente trasladable a la industria. La electrodeposición de Bi sobre sustratos semiconductores con un dopado suficientemente bajo permitiría realizar medidas de transporte en Bi, por la formación de una barrera Schottky en la intercara entre la capa y el sustrato que impediría fugas de corriente hacia el sustrato. Aunque existen trabajos acerca de la fabricación de diodos de películas relativamente gruesas de Bi sobre n-GaAs por electrodeposición, no existen estudios en la literatura sobre medidas de transporte realizadas en películas delgadas de pocas decenas de nanómetros obtenidas por electrodeposición.

## Resultados y conclusiones

### Bloqueo de la superficie de n-GaAs

En la presente tesis doctoral se ha estudiado el origen de la policristalinidad y porosidad observada en películas de Bi de 50 nm electrodepositadas sobre sustratos de n-GaAs en condiciones de oscuridad y temperatura ambiente. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de técnicas electroquímicas de barrido en distintas condiciones, y los obtenidos por otros autores mediante otras técnicas, se ha concluido que el origen de la baja calidad de las películas de Bi se debe a un bloqueo de la superficie de los electrodos de n-GaAs por hidrógeno adsorbido ( $H_{ads}$ ). Esta capa de  $H_{ads}$  es consecuencia de la transferencia de carga del semiconductor al electrolito cuando ambos entran en contacto, necesaria para alcanzar el equilibrio electroquímico. Los electrones permanecen en la interfase semiconductor-electrolito, e interactúan con los protones de este último. Así, se forma una capa de As-H altamente estable, como consecuencia del enlace covalente entre As e H, que pasiva la superficie del electrodo, impidiendo el acercamiento y reducción de otros iones.

Estos efectos hacen de esta capa de  $H_{ads}$  un impedimento para la reducción de iones con potenciales de reducción más positivos que el del hidrógeno (p.e. Bi, Au, Ag, Pt, Cu). Las películas delgadas de Bi por tanto, además de policristalinas, presentan una elevada porosidad debido a la presencia del  $H_{ads}$  en el momento de la nucleación.

## Desbloqueo de la superficie de n-GaAs

Para la observación de efectos de tamaño en las propiedades de transporte y magnetotransporte en películas delgadas de Bi es necesario que éstas tengan una calidad cristalina alta y presenten una intercara Bi/GaAs uniforme, con una altura de la barrera Schottky razonablemente alta.

En la presente Tesis Doctoral se presentan tres rutas para mejorar el crecimiento de las capas de Bi. La primera ruta consiste en aumentar la temperatura del electrolito para aumentar la energía de los átomos adsorbidos y facilitar el crecimiento ordenado de la capa de Bi. La segunda ruta consiste en iluminar el sustrato para provocar la oxidación de los enlaces As-H a través de los huecos fotogenerados, desbloqueando así la superficie de n-GaAs. La tercera ruta consiste en realizar una CV antes de crecer la película para desplazar los átomos de  $H_{ads}$  mediante la electrodeposición de una capa de Bi de mala calidad que posteriormente se disolverá, dejando una superficie libre de hidrógeno. Los resultados experimentales apuntan a la tercera ruta como el mejor protocolo a seguir, ya que ésta no altera la superficie del sustrato y da lugar a capas de mejor calidad cristalina. Por último, se discute la existencia de dos fuentes de adsorción de hidrógeno: la carga transferida para alcanzar el equilibrio electroquímico, y la interacción entre estados superficiales asociados a átomos de As del sustrato de GaAs y los protones del electrolito.

## Efecto de la orientación del sustrato

La orientación cristalográfica de los electrodos es determinante en sus propiedades electroquímicas, así como en las propiedades estructurales, eléctricas, mecánicas, etc. de la película electrodepositada.

En esta memoria se recoge un estudio sobre el efecto de la orientación de la superficie del n-GaAs en la electrodeposición de capas delgadas de Bi a través de la caracterización electroquímica de dos orientaciones distintas del n-GaAs, la caracterización morfológica y estructural de las capas de Bi, y la caracterización eléctrica de la intercara Bi/GaAs. Se ha determinado que la composición química de la superficie influye en el mecanismo de nucleación de la capa y en las propiedades eléctricas de la intercara, mientras que

la disposición de los átomos superficiales es determinante en su estructura cristalina y morfológica.

# Abstract

## Introduction and objectives

Bismuth is a semimetal with fascinating electronic properties arising from a strong spin-orbit interaction, a low density and high mobility of charge carriers, and a complex and highly anisotropic Fermi surface. Both, mean free path and Fermi wavelength are several orders of magnitude larger than those of most metals. All these characteristics make Bi a suitable material for the observation of both, classical and quantum size effects.

The size effects are responsible for the unusual transport and magnetotransport properties of low dimensional Bi. Thin films and nanowires show oscillations in electrical conductivity, Hall coefficient and magnetoresistance. For instance, it has been measured a metal to semiconductor transition in Bi thin films with a thickness of 30-40 nm, as well as weak antilocalization in Bi nanowires as a consequence of electron confinement. In addition, Bi surface states are strongly metallic, being these states the main contribution to conductivity and magnetoresistance at low temperature. Even more, several authors claim that a Bi bilayer should behave as a topological insulator.

All these above mentioned effects are extremely sensitive to the crystal quality of Bi nanostructures since extended defects and grain boundaries act as scattering centers for electrons reducing their mean free path. Among the different techniques that can be used for the growth of Bi thin films, electrodeposition appears as the most suitable considering the price/quality ratio. In addition, electrodeposition allows an easy transfer of growth technology to industry. The electrodeposition of Bi on low-doped semiconducting substrates is necessary to achieve a Schottky barrier between the semiconductor and the

layer. This barrier would prevent current leakages to the substrate, allowing the measurement of electronic transport in Bi. Although there are already reports of electrodeposited Bi/GaAs diodes with relatively thick Bi layers, there is a lack of transport measurements in electrodeposited Bi films with thicknesses of few tenths nanometers.

## Results and Conclusions

### Blocking of the n-GaAs surface

In this PhD Thesis we have studied the origin of the low crystal quality and high porosity observed on electrodeposited Bi thin films (50 nm) on n-GaAs substrates at room temperature and under darkness conditions. From electrochemical measurements carried out under different conditions, and taking into account previous results from other authors, we have concluded that the low quality of the Bi films has its origin in a blocking of the n-GaAs surface due to adsorbed hydrogen ( $H_{ads}$ ). We have concluded that the formation of this  $H_{ads}$  layer is the consequence of the charge transfer from the semiconductor to the electrolyte when they are in contact. This charge transfer is needed to reach the electrochemical equilibrium. The electrons remains at the semiconductor-electrolyte interface and interact with the protons of the electrolyte. In this way, a highly stable As-H layer is formed due to the covalent bonding between As and H, layer that passivates the electrode and blocks the reduction of other ions.

Therefore, this  $H_{ads}$  layer impedes the reduction of ions with equilibrium potential more positive than hydrogen (Bi, Au, Ag, Pt, Cu, among others). As well as their polycrystallinity, the high porosity of Bi films can also be correlated to the presence of  $H_{ads}$  during nucleation.

### Unblocking of the n-GaAs surface

The observation of size effects in the transport and magnetotransport properties of Bi thin films requires high quality films with a uniform Bi/GaAs interface and a relatively high Schottky barrier.

We present in this work three possible routes to improve the electrodeposition of Bi layers. The first route is based on an increase of the electrolyte temperature to provide extra energy to the adsorbed atoms to make easier the ordered growth of the Bi layer. The second route consists in illuminating the substrate to produce the oxidation of the As-H bonds via photogenerated holes unblocking the n-GaAs surface. In the third route, we have carried out a cyclic voltammetry before the electrodeposition of the film. This process displaces the  $H_{ads}$  by electrodepositing a low-quality Bi layer that it is dissolved afterwards, leaving a hydrogen-free surface. The experimental results show that this third route is the best protocol because it does not change the substrate surface and produce layers with a higher structural quality. Finally, we discuss two possible sources for the adsorbed hydrogen: the charge transferred to reach the electrochemical equilibrium, and the interaction between As-derived surface states and the protons of the electrolyte.

## Effect of the substrate orientation

The crystallographic orientation of the electrodes determines the electrochemical properties of the electrodeposited films, as well as their structural, mechanical and electrical properties.

In this work we present a study of the effect of the n-GaAs surface orientation on the electrodeposition of Bi thin films. For this study, we have characterized the electrochemistry of the surface, the morphology and structure of the Bi layers, and the electrical properties of the Bi/GaAs interface. We have determined that the chemical composition of the surface has influence on the nucleation mechanism of the layers and on the electrical properties of the interface. The arrangement of the surface atoms determines the morphology and the crystalline structure of the electrodeposited Bi layers.





# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Bismuto . . . . .	2
1.2. Electroquímica de semiconductores . . . . .	5
1.3. Electrodos de n-GaAs . . . . .	7
1.4. Objetivos de la Tesis Doctoral . . . . .	9
1.5. Organización de la Memoria . . . . .	11
<b>2. Técnicas experimentales</b>	<b>13</b>
2.1. Técnicas de crecimiento . . . . .	13
2.1.1. Electrodeposición . . . . .	13
2.1.1.1. Unión semiconductor-electrolito . . . . .	15
2.1.1.2. Polarización de la unión . . . . .	17
2.1.1.3. Celda electroquímica . . . . .	19
2.1.1.4. Electrolitos y electrodos de trabajo . . . . .	21
2.1.1.5. Reducción de protones . . . . .	24
2.2. Técnicas de caracterización . . . . .	25
2.2.1. Caracterización electroquímica . . . . .	25
2.2.1.1. Voltametrías cíclicas . . . . .	25
2.2.1.2. Curvas potencioestáticas . . . . .	34
2.2.2. Caracterización morfológica y estructural . . . . .	40

2.2.2.1.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) . . . . .	40
2.2.2.2.	Difracción de Rayos X (XRD) . . . . .	42
2.2.3.	Caracterización eléctrica . . . . .	46
2.2.3.1.	Medidas de Capacidad-Voltaje . . . . .	46
2.2.3.2.	Medidas de Corriente-Voltaje . . . . .	48
<b>3.</b>	<b>Bloqueo de los electrodos de n-GaAs por hidrógeno adsorbido</b>	<b>51</b>
3.1.	Caracterización estructural y morfológica . . . . .	52
3.2.	Caracterización electroquímica $\text{BiO}^+/\text{n-GaAs}$ . . . . .	57
3.3.	Posibles causas del desplazamiento entre ciclos . . . . .	58
3.3.1.	Alteración química de la superficie . . . . .	58
3.3.2.	Disolución incompleta del Bi previamente depositado . . . . .	60
3.3.3.	Adsorción de especies en la superficie del n-GaAs . . . . .	62
3.4.	Bloqueo de la superficie de n-GaAs por $\text{H}_{ads}$ . . . . .	68
3.5.	Conclusiones . . . . .	70
<b>4.</b>	<b>Desbloqueo de la superficie del n-GaAs</b>	<b>73</b>
4.1.	Rutinas para el desbloqueo de la superficie . . . . .	75
4.1.1.	Experimentos con temperatura . . . . .	75
4.1.2.	Experimentos con luz . . . . .	81
4.1.3.	Rutina voltamétrica . . . . .	86
4.2.	Comparación de las tres rutinas . . . . .	90
4.3.	Readsorción de hidrógeno . . . . .	91
4.4.	Conclusiones . . . . .	93
<b>5.</b>	<b>Efecto de la orientación del sustrato</b>	<b>95</b>
5.1.	Caracterización electroquímica de los sustratos . . . . .	96
5.1.1.	Voltametrías cíclicas . . . . .	97
5.1.2.	Curvas potencioestáticas . . . . .	101
5.2.	Caracterización estructural y morfológica de las películas . . . . .	103
5.3.	Caracterización eléctrica de la intercara . . . . .	111
5.4.	Conclusiones . . . . .	116

<i>Índice general</i>	XI
<b>6. Conclusiones</b>	<b>121</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>127</b>



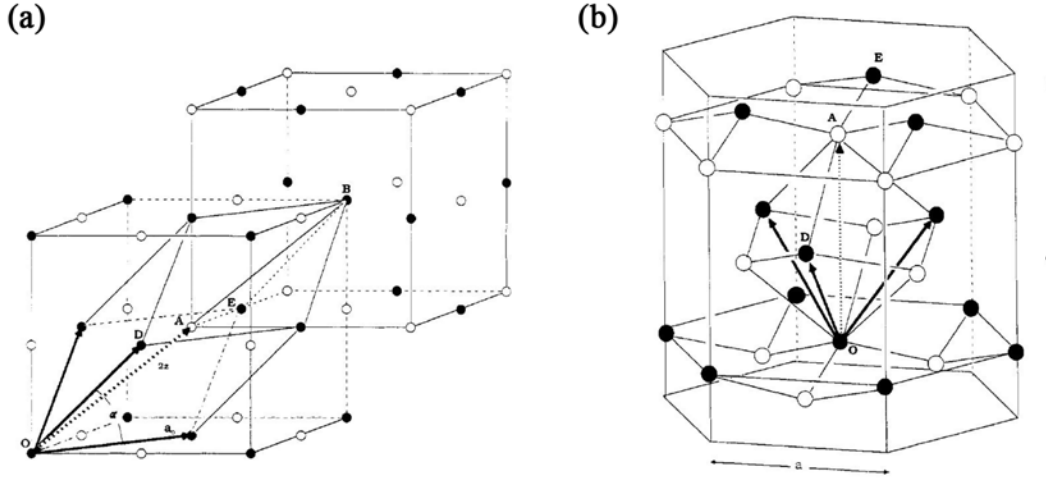
# Capítulo 1

## Introducción

En los últimos años, la nanociencia se ha convertido en un área fértil para multitud de estudios, tanto fundamentales como aplicados. Las novedosas propiedades que presentan los materiales de baja dimensionalidad los convierten en sistemas interesantes tanto para su estudio físico-químico como para su implementación en nuevos dispositivos. Es ampliamente conocido que los materiales de baja dimensionalidad presentan propiedades diferentes a las de los materiales masivos debido a la alta relación superficie/volumen que presentan los primeros. Los átomos de la superficie son átomos “atípicos” puesto que carecen de un cierto número de átomos vecinos. Esto atribuye a la superficie unas propiedades diferentes comparadas con las propiedades del volumen del material. Cuando casi toda una estructura está formada por superficie (como es el caso de las nanoestructuras), las propiedades de ésta imperan sobre las del volumen, otorgando a la nanoestructura propiedades distintas de las que tendría si su tamaño no fuera nanométrico. Además, la reducción del tamaño de los materiales hace que sus dimensiones sean comparables a las longitudes características que gobiernan ciertos fenómenos físicos, apareciendo lo que se conoce como efectos de tamaño.

## 1.1. Bismuto

El bismuto (Bi) es el elemento más pesado del grupo V y, al igual que el arsénico (As) y el estaño (Sn), presenta una estructura natural romboédrica, con grupo espacial R-3m y seis átomos en una celda unidad hexagonal [1,2] (Figura 1.1).



**Figura 1.1:** La estructura romboédrica del Bi puede visualizarse como (a) dos redes cúbicas centradas en las caras (FCC) ligeramente distorsionadas (diferenciadas con átomos blancos y negros), o (b) una red hexagonal con el eje  $c$  paralelo al eje trigonal [3].

El Bi es un material con unas propiedades electrónicas inusuales que le han convertido en objeto de estudios teóricos y experimentales. La fuerte interacción espín-órbita de sus átomos es responsable de su peculiar estructura de bandas, caracterizada por una superficie de Fermi altamente anisótropa [3–5]. La masa efectiva de los electrones llega a ser realmente baja en determinadas direcciones cristalográficas,  $m^* \approx (1-6) \cdot 10^{-3} m_e$  [5,6], dotando a estos portadores de una alta movilidad (por encima de los  $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [7]). Por otro lado, su estructura romboédrica le confiere un carácter semimetálico y, por tanto, una baja densidad de electrones ( $2,75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [3,6,8]). La conjunción de estas dos características deriva en un recorrido libre medio ( $l$ ) para los electrones del orden de varias micras en ausencia de defectos [9], pudiendo llegar a 1 mm a 4,2 K [10,11]. Por otro lado, el Bi presenta una longitud de onda de Fermi ( $\lambda_F$ ) alrededor de 100 veces la separación entre sus átomos, es decir, del orden de 40 nm (en el caso de otros metales es del orden de la separación atómica) [4,12].

Dado que la observación de efectos clásicos (*Size Effects* - SE) y cuánticos (*Quantum Size Effects* - QSE) de tamaño se produce cuando una de las dimensiones del material se encuentra por debajo del valor de  $l$  y  $\lambda_F$ , respectivamente, el Bi es un material ideal para la observación de dichos efectos [13]. De hecho, éstos son responsables de las peculiares propiedades de transporte y magnetotransporte de las estructuras de Bi. En varios trabajos se ha estudiado la dependencia de la conductividad eléctrica, la magnetorresistencia y el coeficiente Hall con el espesor y diámetro de películas y nanohilos de Bi, respectivamente, además de observarse oscilaciones Shubnikov-de Haas en ambos tipos de nanoestructuras [12, 14–18]. Debido al confinamiento de los electrones, se ha observado también una transición semimetal-semiconductor (SMSC) en películas con espesores del orden de 30-40 nm [19–21], así como fenómenos de antilocalización débil en nanohilos [22]. Recientemente, dos nuevas propiedades interesantes del Bi están en el punto de mira de los investigadores. Por un lado, se ha observado mediante Espectroscopia de Fotoemisión Resuelta en Ángulo (*Angular Resolved Photoemission Spectroscopy* - ARPES) que los estados superficiales del Bi son fuertemente metálicos [23], estados que son la principal contribución de la conductividad y magnetorresistencia a baja temperatura [21, 24]. Estos estados están fuertemente polarizados en espín por medio del efecto Rashba [25], que hace que el Bi pueda tener un gran impacto en espintrónica [26]. Por otro lado, Wada y colaboradores han afirmado que una película de Bi formada por una única bicapa se comportará como un aislante topológico [27]. Este trabajo teórico ha impulsado la investigación de las propiedades de magnetotransporte de películas ultradelgadas de Bi en busca de saltos cuánticos en la conductancia [28]. Por último, el Bi es un material interesante para aplicaciones termoeléctricas [6, 29–31], sobre todo en aleación con otros semimetales como el telurio (Te) y el antimonio (Sb), debido a su baja conductividad térmica (la segunda más baja después de la del mercurio).

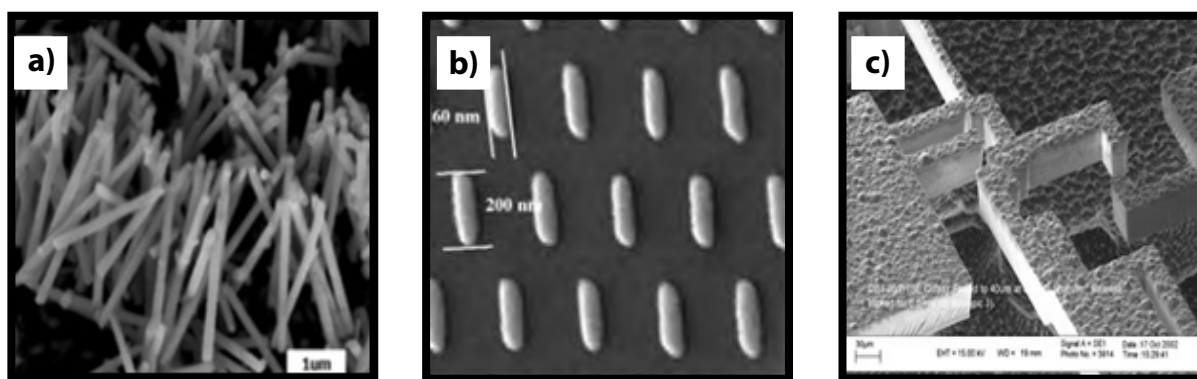
Como ya se ha mencionado, los SE y QSE se manifiestan en películas de Bi como una dependencia de los parámetros electrónicos con el espesor de la película. Sin embargo, dichos efectos son muy sensibles a la calidad cristalina ya que defectos extensos y fronteras de grano actúan como centros de dispersión de electrones, reduciendo su recorrido libre medio [32]. Por ello, en la literatura pueden encontrarse varios estudios sobre el crecimen-



to de películas de Bi de distintos espesores por diferentes técnicas. Las láminas obtenidas por evaporación térmica [33] o pulverización catódica (*sputtering*) [34] son de baja calidad por estar formadas por granos pequeños (del orden de 100 nm), siendo necesario un tratamiento térmico posterior a temperaturas próximas a la temperatura de fusión del Bi (271°C) para mejorar su calidad cristalina y obtener capas de buena calidad [34,35]. Las capas de mayor calidad han sido obtenidas mediante Epitaxia de Haces Moleculares (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE) [36,37]. Sin embargo, esta técnica resulta inviable para su uso a nivel industrial debido a su complejidad y alto coste. En 1999 apareció la electrodeposición como técnica alternativa para la síntesis de Bi, ya que se obtuvieron capas de alta calidad cristalina donde era posible observar oscilaciones Shubnikov-de Haas [38]. Esta técnica de crecimiento no sólo permite obtener nanoestructuras de Bi de alta calidad cristalina [16,39–43], sino que además es más económica que el MBE y es fácilmente trasladable a la industria. Por otro lado, la posibilidad de electrodepositar Bi sobre sustratos semiconductores con un dopado suficientemente bajo permite realizar medidas de transporte en la capa de Bi, dado que la existencia de una barrera Schottky suficientemente alta y ancha en la intercara evita fugas de corriente hacia el sustrato. Aunque existen trabajos acerca de la fabricación de diodos Schottky a partir de películas relativamente gruesas de Bi sobre n-GaAs por electrodeposición [40,41], no es posible encontrar estudios sobre medidas de transporte realizadas en películas delgadas obtenidas por este método. En trabajos recientes [44,45], achacamos este hecho a la alta porosidad y policristalinidad de las películas delgadas de Bi electrodepositadas sobre n-GaAs en condiciones de oscuridad, y a la baja calidad de la intercara Bi/GaAs cuando el crecimiento se realiza en iluminación. Estos resultados son negativos de cara a las medidas de transporte ya que la alta policristalinidad implica una alta dispersión de los electrones en las fronteras de grano que pueden enmascarar efectos de tamaño, y, tanto la porosidad como una intercara deficiente, implican variaciones locales del espesor y una alta densidad de estados superficiales que producen alteraciones locales en el confinamiento electrónico, necesario para poder observar QSE.

## 1.2. Electroquímica de semiconductores

La electrodeposición es una técnica electroquímica de crecimiento que consiste en la reducción de iones metálicos ( $M_{(aq)}^{n+}$ ) presentes en un electrolito acuoso, orgánico o iónico sobre un sustrato conductor o semiconductor. Esta técnica de crecimiento presenta básicamente tres alicientes: 1) es selectiva, 2) se consiguen altas relaciones de aspecto y 3) su relación calidad-precio es alta. El carácter selectivo de la electrodeposición permite seleccionar tanto el ion que queremos depositar como la geometría que queremos obtener, ya que únicamente se recubrirán las áreas del sustrato que sean conductoras. Por tanto, combinando la electrodeposición con técnicas de litografía y con el uso de plantillas, se puede conseguir prácticamente cualquier tipo de nanoestructura 1D, 2D ó 3D como películas delgadas, nanocintas, nanohilos, nanotubos, nanopuntos, nanorredes, etcétera (Figura 1.2). Por otro lado, la alta relación de aspecto que permite alcanzar la convierte en una técnica más adecuada que la evaporación térmica o el *sputtering* para el recubrimiento de escalones o estructuras alargadas. Por último, es una técnica capaz de proporcionar nanoestructuras de alta calidad cristalina y morfológica de forma económica, ya que se realiza a presión y temperatura ambiente, además de ser fácilmente trasladable a la industria (Atotech Inc., Techmetals Inc., Electro-Spec Inc., Metal Surface Inc., etc.).



**Figura 1.2:** Imágenes SEM de nanoestructuras obtenidas mediante electrodeposición. a) Nanohilos de hierro. b) Nanodots diseñados por litografía de haz de electrones (Massachusetts Institute of Technology Open Course). c) Sistema electromecánico (MEMS) de metal sobre silicio (Imperial College of London).

La electroquímica basada en electrodos metálicos es una rama científica bien conocida, de la cual se llevan escribiendo libros desde los años 30. En cambio, la electroquímica con

electrodos semiconductores no comenzó hasta los años 50, cuando fue posible comenzar a fabricar monocristales de germanio y silicio. Debido a las particulares características de estos materiales, la electroquímica de electrodos semiconductores es una combinación de electroquímica y física de semiconductores. Por tanto, se puede deducir que su teoría es más compleja que la de los electrodos metálicos [46–49]. La estructura de bandas de un semiconductor introduce cuatro diferencias básicas y fundamentales con respecto a los electrodos metálicos:

- la densidad de carga libre en los semiconductores es menor aunque estén altamente dopados
- la conductividad eléctrica en los semiconductores se debe a dos tipos de portadores (electrones y huecos) lo que permite que existan procesos de transferencia de carga entre electrodo y electrolito a través de la banda de conducción (BC) y/o de la banda de valencia (BV)
- la transferencia de carga puede producirse a través de niveles discretos de energía (estados superficiales)
- la iluminación perturba el equilibrio de la unión electrodo-electrolito

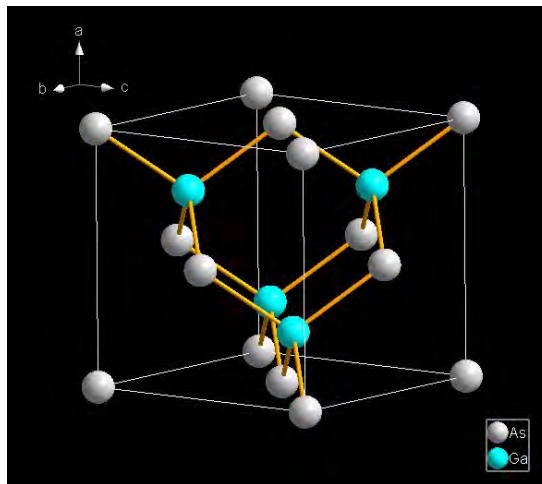
Estas particularidades dan lugar a cambios en los conceptos fundamentales que explican la cinética de los procesos sobre este tipo de electrodos. La estructura electrónica de la interfase semiconductor-electrolito (*Semiconductor Electrolyte Interface* - SEI) y la distribución de potenciales asociada a ella, aún se encuentran en estudio a nivel atómico. Sin embargo, es bien conocido el papel fundamental de ambas en las propiedades electrónicas de los dispositivos fabricados a partir de electrodos semiconductores como, por ejemplo, los electrodos para celdas fotoelectroquímicas o las uniones Schottky.

Recientemente, la electrodeposición de metales y aleaciones sobre sustratos semiconductores está cobrando interés por dos motivos. En primer lugar, la mayor parte de la microelectrónica actual está basada en semiconductores y, como se acaba de mencionar, la electrodeposición permite realizar recubrimientos con alta relación de aspecto sobre estos materiales, difíciles de realizar con otras técnicas [50]. En segundo lugar, las uniones

Schottky fabricadas mediante electrodeposición tienen las mismas o incluso mejores características que las fabricadas por otras técnicas como la evaporación térmica en ultra alto vacío (*Ultra High Vacuum* - UHV) [51–53]. El impacto directo de los átomos procedentes de una fuente caliente causa un daño apreciable en la superficie del sustrato, pudiendo originar cambios estructurales en la intercara o incluso dar lugar a la formación de nuevos productos [54]. En el caso de la electrodeposición, la unión es “fría” lo que evita daños en la intercara. Además, es posible controlar el estado químico de la misma a partir de pretratamientos, de la concentración del electrolito o del potencial de crecimiento, lo que influye fuertemente en la altura de la barrera [52, 53, 55–59]. A pesar de la importancia tecnológica de este tipo de contactos metal/semiconductor en la microelectrónica, y de las ventajas que presenta la electrodeposición para su fabricación, existen relativamente pocos estudios acerca de la electrodeposición de metales sobre semiconductores [53].

### 1.3. Electrodos de n-GaAs

El arseniuro de galio (GaAs) es un material artificial, formado de manera equitativa por átomos de Ga y de As. Su estructura cristalina, denominada zinc-blenda, consiste en dos redes cúbicas centradas en las caras (FCC), una formada únicamente por átomos de As y la otra por átomos de Ga (Figura 1.3).



**Figura 1.3:** La estructura zinc-blenda del GaAs consiste en dos redes FCC, una formada por átomos de As (esferas grises) y otra formada por átomos de Ga (esferas azules).

El GaAs es uno de los semiconductores más importantes en la electrónica moderna debido, entre otras cosas, a su gap directo y a la alta movilidad de sus electrones [60]. Ambas características le convierten en un material más adecuado que el Si para la fabricación de determinados dispositivos. En el área de la electroquímica, el GaAs ha cobrado un gran interés como fotoánodo (n-GaAs) y fotocátodo (p-GaAs) para su uso en celdas fotoelectroquímicas (*PhotoElectrochemical Cell* - PEC) debido a su gap de 1,42 eV [49]. Por ello, en la literatura existe un considerable número de artículos acerca del comportamiento de este material como electrodo. H. Gerischer, además de aportar un gran número de trabajos descriptivos sobre electrodos semiconductores en general [61–69], ha caracterizado ampliamente los electrodos de GaAs a través del estudio de su comportamiento en condiciones de iluminación [70], de la descripción de los mecanismos de su descomposición por procesos electroquímicos [71, 72] y por fotocorrosión [73], del análisis de los procesos de electrodeposición de películas delgadas metálicas sobre ellos [74], de la evaluación de este material como electrodo en PEC [75] y de la exposición detallada del mecanismo de evolución de hidrógeno sobre su superficie [76], entre otros.

Medidas de impedancia electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS), así como medidas de la capacidad de la SEI, han aportado bastante información acerca de la estructura electrónica superficial de los electrodos de n-GaAs, así como de los procesos de transferencia de carga que tienen lugar a través de ella [40, 77–82]. Además, la espectroscopia de infrarrojo (*Infrared Spectroscopy* - IRS) ha permitido determinar la composición química de la superficie de estos electrodos en contacto con diferentes electrolitos, permitiendo comprobar la selectividad de los protones por los átomos superficiales de As, corroborar los productos obtenidos de la descomposición anódica y catódica del electrodo, y observar algunos efectos producidos por los portadores fotogenerados en la superficie del electrodo [83–85].

Por último, existen varios estudios acerca de la fabricación de uniones Schottky a partir de la electrodeposición de películas metálicas sobre sustratos de n-GaAs en condiciones de oscuridad. En el caso de películas delgadas, éstas resultan ser porosas y policristalinas [40, 44, 52, 56, 86]. Dado que películas más gruesas no presentan dicha porosidad, algunos

autores achacan la misma a un crecimiento tridimensional y a una mala adhesión de los átomos metálicos debido a la baja energía de su interacción con el semiconductor [53]. Sin embargo, aunque las películas gruesas no muestran porosidad, sí muestran alturas de barrera inusualmente altas que pueden explicarse a partir de especies atrapadas en la intercara, concretamente hidrógeno u oxígeno monoatómico [51,52,56,87]. De acuerdo con esto, en los trabajos [44,45] se muestra una serie de evidencias experimentales que apuntan a la presencia de una capa de hidrógeno monoatómico adsorbido sobre la superficie del electrodo de n-GaAs cuando se encuentran sumergidos en disoluciones acuosas ácidas. Esta capa es responsable de la porosidad de las películas delgadas de metales con potenciales de reducción más positivos que el del hidrógeno (p.e. Au, Ag, Cu, Pt, Bi) electrodepositadas sobre sustratos de n-GaAs en condiciones de oscuridad.

## 1.4. **Objetivos de la Tesis Doctoral**

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la síntesis de películas delgadas (40-50 nm) de Bi de alta calidad para estudiar las propiedades eléctricas de este material en la nanoescala.

Para alcanzar este objetivo, el crecimiento de las películas se ha llevado a cabo mediante la técnica electroquímica conocida como electrodeposición, dado los buenos resultados que presenta en la síntesis de Bi [38,41,43,88]. Para poder estudiar las propiedades eléctricas de las películas de Bi ha sido necesario emplear sustratos semiconductores (n-GaAs), ya que éstos garantizan el aislamiento eléctrico de la película a través de una barrera Schottky suficientemente alta y ancha en la intercara Bi/n-GaAs. Sin embargo, debido a las características electrónicas de los semiconductores han surgido nuevos objetivos durante la realización de esta tesis, todos relacionados con el estudio de la electroquímica del sistema  $\text{BiO}^+/\text{GaAs}$ .

A continuación se detallan los objetivos de esta tesis, siguiendo el orden de los capítulos que constituyen esta memoria:

**Bloqueo de la superficie del n-GaAs por hidrógeno adsorbido**

- Estudiar la causa de la baja calidad estructural y morfológica de las películas delgadas de Bi electrodepositadas sobre sustratos de n-GaAs.
- Identificar el origen del bloqueo de la superficie de los electrodos de n-GaAs.
- Explicar el efecto de este bloqueo en la electrodeposición de Bi.

**Desbloqueo de la superficie del n-GaAs**

- Buscar procedimientos para mejorar la calidad estructural y morfológica de las películas delgadas de Bi electrodepositadas sobre sustratos de n-GaAs.
- Determinar las ventajas y desventajas de cada ruta y destacar la más adecuada para la síntesis de Bi sobre n-GaAs.

**Efecto de la orientación del sustrato en la electrodeposición de Bi**

- Estudiar la influencia de la composición química y disposición atómica en la superficie del n-GaAs en sus propiedades electroquímicas.
- Determinar el efecto de la composición química y disposición atómica en la superficie del n-GaAs en la nucleación de películas delgadas de Bi, así como en la orientación cristalina y morfología de éstas.
- Analizar la relación entre la orientación de la superficie del electrodo de GaAs y la altura de la barrera Schottky en la intercara Bi/GaAs.
- Diferenciar entre el efecto de la capa de hidrógeno adsorbido y la orientación de la superficie del electrodo de n-GaAs en el crecimiento y características de las capas de Bi obtenidas por electrodeposición.

Podemos concluir que la presente tesis doctoral constituye una contribución al desarrollo de la síntesis de películas delgadas de Bi por electrodeposición sobre sustratos de n-GaAs, para el estudio de las propiedades eléctricas de éstas. Además, debido al uso de

sustratos semiconductores, este estudio también supone un aporte científico al área denominada Electroquímica de Semiconductores, un campo en auge en el área de Ciencia de Materiales.

## 1.5. Organización de la Memoria

El análisis y discusión de los principales resultados obtenidos en esta tesis doctoral han sido organizados en capítulos de la siguiente manera:

- En el capítulo 1 se realiza una introducción sobre los tres aspectos clave de esta investigación: el bismuto, la electroquímica de semiconductores y los electrodos de n-GaAs. Se han resaltado sus principales características y aplicaciones. En este capítulo también se exponen los objetivos y la organización de la presente tesis doctoral.
- En el capítulo 2 se describen las técnicas de crecimiento y de caracterización empleadas, así como el sistema experimental y los materiales utilizados. Gran parte de este capítulo se dedica a la descripción de la unión semiconductor-electrolito, así como a la caracterización electroquímica a través de voltametrías cíclicas, debido a la importancia que tienen estos dos aspectos en esta tesis doctoral.
- En el capítulo 3 se estudia la causa de la baja calidad cristalina y morfológica de las películas delgadas de Bi electrodepositadas sobre sustratos de n-GaAs en condiciones de oscuridad. Se presentan evidencias experimentales que determinan la existencia de un bloqueo de la superficie de n-GaAs debido a hidrógeno adsorbido y se discute su efecto en la electrodeposición de Bi.
- En el capítulo 4 se presentan tres posibles rutas para mejorar la calidad de las películas de Bi electrodepositadas sobre n-GaAs. Además, se estudia el efecto de la temperatura y la iluminación en la estabilidad electroquímica del sistema  $\text{BiO}^+/\text{n-GaAs}$ . Así mismo, se plantean dos orígenes para la adsorción de hidrógeno sobre la superficie de n-GaAs.



- En el capítulo 5 se estudia la influencia de la orientación del sustrato de n-GaAs en las propiedades electroquímicas del sistema  $\text{BiO}^+/\text{GaAs}$ , en la morfología y estructura cristalina de las capas de Bi electrodepositadas, y en las características eléctricas de la intercara Bi/n-GaAs. También se analiza el efecto por separado de la capa de hidrógeno adsorbido y de la orientación del sustrato en las características de las películas de Bi.
- En el capítulo 6 se recogen las principales novedades obtenidas en el trabajo de investigación expuesto en esta tesis doctoral.

## Capítulo 2

# Técnicas experimentales

En este capítulo se recoge una breve descripción de las técnicas experimentales, tanto de crecimiento como de caracterización, empleadas en la presente tesis doctoral.

El crecimiento de las muestras, así como la caracterización electroquímica y parte de la caracterización morfológica, han sido realizadas en el departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). La caracterización estructural, morfológica y eléctrica de las muestras, así como el procesado realizado en algunas de ellas, se ha realizado en el Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología (ISOM) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM).

### 2.1. Técnicas de crecimiento

#### 2.1.1. Electrodeposición

Todas las muestras de esta tesis doctoral han sido fabricadas mediante electrodeposición. Ésta es una técnica electroquímica de crecimiento que consiste en la reducción de iones metálicos, presentes en un electrolito (generalmente acuoso), sobre un sustrato conductor o semiconductor (ec. 2.1).



Para que tenga lugar una determinada reacción es necesaria la participación de electrones con cierta energía potencial, por lo que el sustrato debe estar polarizado con respecto al electrolito. Cada reacción tiene un potencial de equilibrio dinámico,  $E^0$ , en el cual la cantidad de iones  $M^{n+}$  que se reducen es la misma que la de átomos  $M^0$  que se oxidan de manera simultánea. De esta forma, la concentración de ambas especies se mantiene constante.

Si el potencial del sistema se modifica, el equilibrio se desplaza hacia uno de los lados de la reacción, aumentando la concentración de una de las especies. La relación entre el potencial de polarización ( $E$ ) y la concentración de las especies involucradas en una determinada reacción viene dada por la ecuación de Nerst [46]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma(M_{(aq)}^{n+})}{\gamma(M_{(s)})} \quad \rightarrow \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M_{(aq)}^{n+}] \quad (2.2)$$

donde  $R$  la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura,  $n$  el número de electrones involucrados en la reacción de reducción,  $F$  la constante de Faraday y  $\gamma$  las actividades (medida de la “concentración efectiva”) de los productos y de los reactivos. En el caso de electrolitos diluídos, la actividad de las especies se puede considerar igual a la concentración de las especies y, en el caso de especies sólidas o líquidas, la actividad se considera igual a la unidad.

Así mismo, cuando las especies iónicas en disolución tienen una concentración distinta a 1 M, el potencial de equilibrio de su reacción de reducción será más negativo que  $E^0$  si  $[M^{n+}] < 1$  M, o más positivo si  $[M^{n+}] > 1$  M.

Para controlar la geometría de las nanoestructuras se recurre, por un lado, al uso de plantillas y, por otro lado, al control de la cantidad de carga transferida al electrodo ( $Q$ ). Ésta es proporcional a la cantidad de masa depositada ( $m$ ), relacionada a su vez con el volumen y la densidad de la nanoestructura, según la Ley de Faraday [46]:

$$Q = \frac{m \cdot F}{M} \quad \rightarrow \quad Q = \frac{\rho \cdot (S \cdot d) \cdot F}{M} \quad (2.3)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $M$  es la masa molecular y  $\rho$  la

densidad de la especie reducida,  $S$  es el área y  $d$  el espesor de la nanoestructura. Hay que destacar que el espesor real obtenido suele ser menor que el nominal, ya que durante el proceso de crecimiento pueden producirse otras reacciones además de la de reducción de iones metálicos. En consecuencia, parte de la carga transferida al sustrato se desvía a estas reacciones que podríamos considerar parásitas.

### 2.1.1.1. Unión semiconductor-electrolito

Las interfases semiconductor-electrolito o SEI se pueden interpretar como uniones metal-semiconductor, normalmente de tipo Schottky [46–49]. Igual que en éstas, la termodinámica de la unión se describe a través de los niveles de Fermi del semiconductor ( $E_F$ ) y del electrolito ( $E_{F,elect}$ ), los cuales equivalen al potencial electroquímico de cada fase ( $\bar{\mu}$ ). Cuando ambos entran en contacto, el sistema alcanza el equilibrio igualando sus niveles de Fermi mediante transferencia de carga a través de la intercara (Figura 2.1). Esto conlleva la aparición de una zona de carga espacial (z.c.e.) en el semiconductor y una consecuente caída de potencial en el mismo ( $\phi_{sc}$ ). Este potencial es igual al potencial de bandas planas ( $E_{fb}$ ). Además, los enlaces sin saturar de la superficie del semiconductor dan lugar a un dipolo superficial ( $\chi_{sc}$ ) que contribuirá de manera diferente a la distribución de potenciales de la unión según la orientación cristalográfica de la superficie.

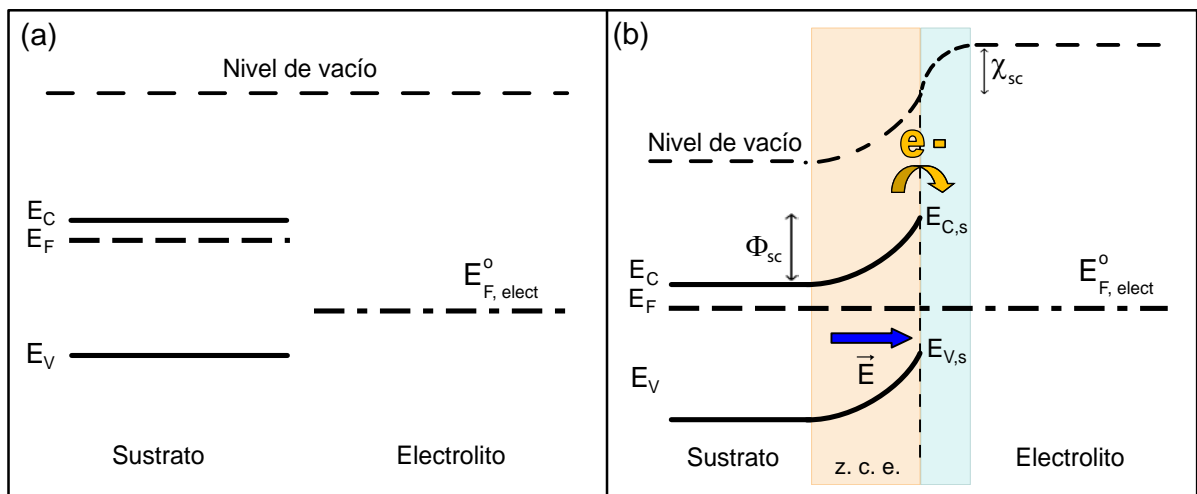


Figura 2.1: Esquema de niveles de energía de un sustrato semiconductor tipo n y un electrolito a) separados y b) en contacto y en equilibrio.

El equilibrio establecido entre el semiconductor y el electrolito no es químico, ya que las dos fases no tienen componentes químicos en común, sino electrostático, de modo similar a un condensador. Por tanto, la distribución de carga en la z.c.e. del semiconductor induce una distribución de cargas en el electrolito adyacente que se conoce como doble capa electroquímica [46–49] (Figura 2.2). Como su nombre indica, esta estructura está formada por dos capas: la capa interna de Helmholtz (*Inner Helmholtz Plane* - IHP), formada por iones adsorbidos a la superficie del electrodo a través de los enlaces no saturados de ésta; y la capa externa de Helmholtz (*Outer Helmholtz Plane* - OHP), formada por iones solvatados atraídos electrostáticamente por la carga del semiconductor.

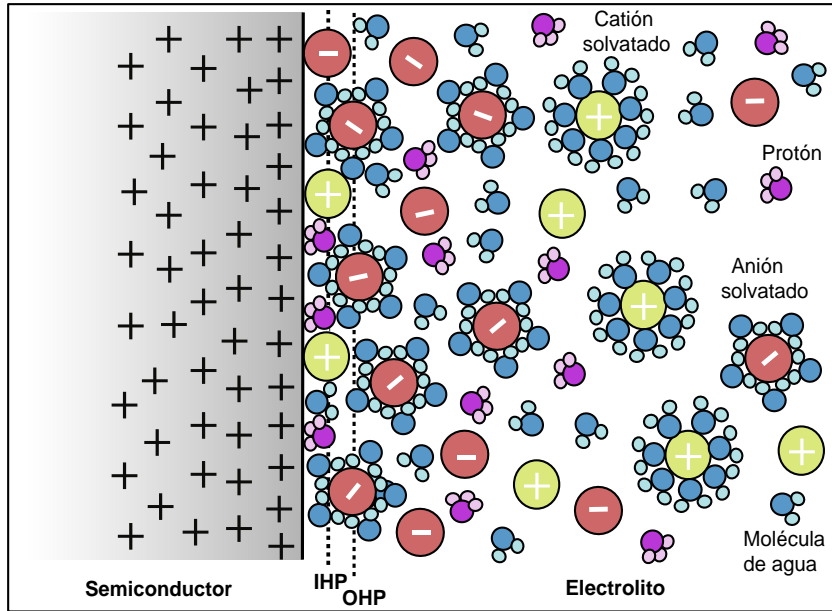


Figura 2.2: Esquema de la doble capa para un electrodo metálico.

Al igual que en el semiconductor, la doble capa electroquímica consiste en una distribución de carga que llevará asociada una caída de potencial ( $\phi_{dl}$ ), de signo contrario a la anterior, formada por las contribuciones de la IHP ( $\chi_{IHP}$ ) y de la OHP ( $\chi_{OHP}$ ). En condiciones de equilibrio, la diferencia entre ambas caídas de potencial se conoce como potencial de celda abierta (*Open Circuit Potential* - OCP) o también potencial de corriente cero (*zero-current potential*) o potencial de reposo (*rest potential*) [46]. Debido a su origen, éste es un parámetro útil para comprobar las condiciones de la intercara electrodo-electrolito en distintos experimentos en los que se emplee el mismo tipo de semiconductor y la misma

disolución. Si el sustrato presentase alguna alteración considerable en su superficie o si la disolución estuviese contaminada, el valor del OCP podría cambiar de manera notable.

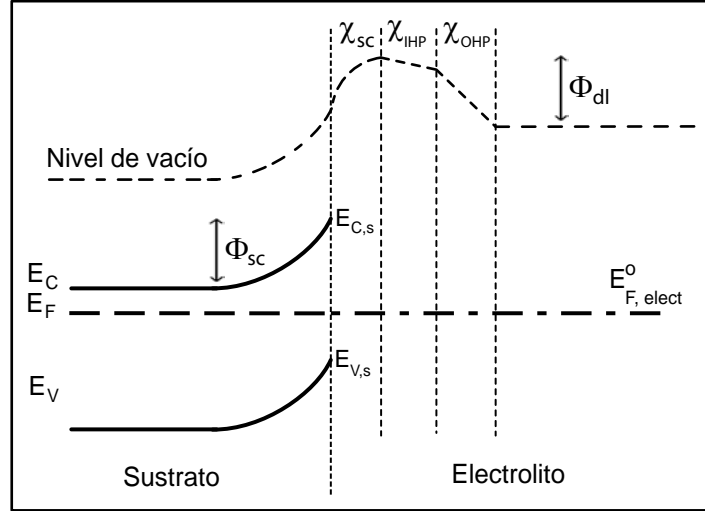


Figura 2.3: Esquema de la distribución de potenciales en la SEI.

#### 2.1.1.2. Polarización de la unión

Las reacciones de reducción/oxidación o reacciones redox (ec. 2.1) asociadas a las especies químicas existentes en un electrolito pueden representarse como niveles discretos de energía en el lado del electrolito. Su posición con respecto a los bordes de banda en la intercara del semiconductor ( $E_{C,s}$  y  $E_{V,s}$ ) es siempre la misma.

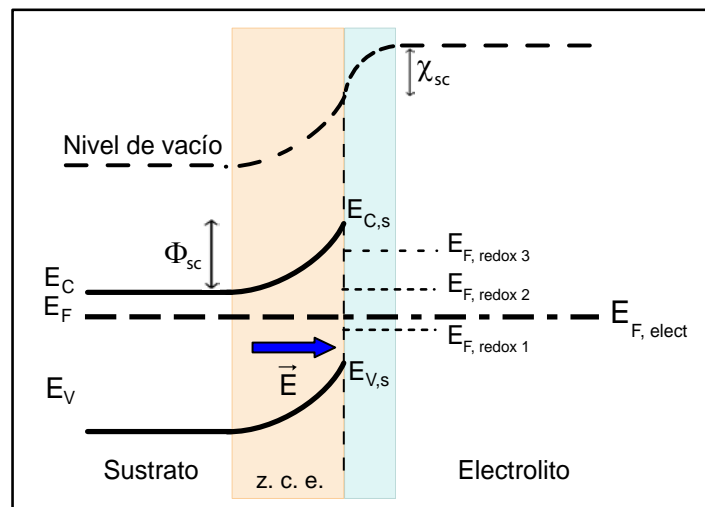


Figura 2.4: Diagrama de bandas de una SEI en equilibrio donde se indican los niveles de distintas reacciones redox del sistema.

Cuando la unión se polariza, el nivel de Fermi del semiconductor cambia su posición con respecto de los bordes de banda superficiales, modificando la altura de la barrera de potencial para cada tipo de portador:  $(E_{C,s} - E_F)$  para los electrones y  $(E_F - E_{V,s})$  para los huecos. Esto determinará el tipo de portador y banda involucrados en cada reacción.

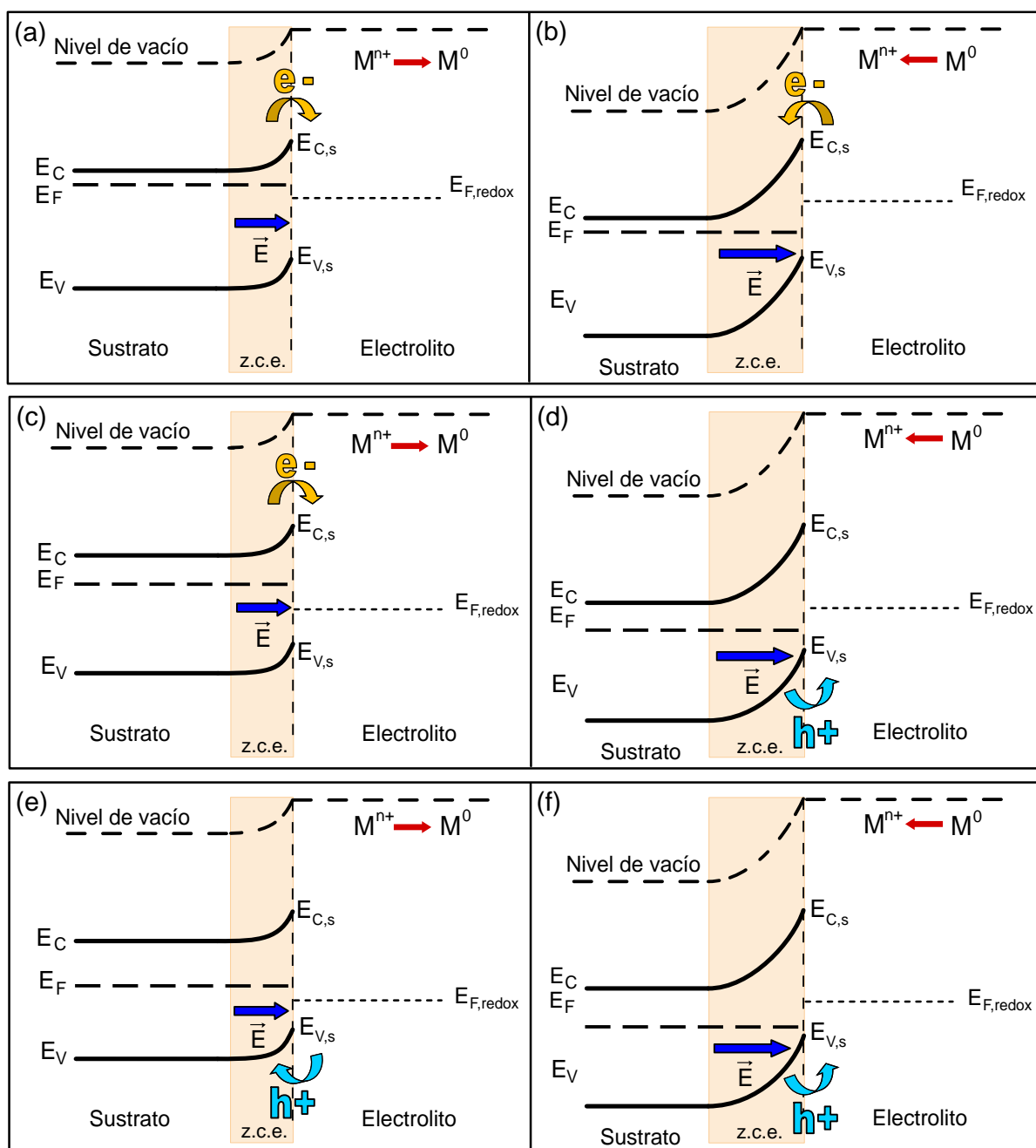


Figura 2.5: Esquema de la SEI polarizada en directa (a, c y e) y en inversa (b, d y f) para distintas posiciones de los niveles de Fermi de semiconductor y electrolito.

En la figura 2.5 se representan todos los casos posibles de uniones polarizadas. Cuando la polarización es directa, y el nivel de Fermi queda por encima del nivel de una determinada reacción ( $E_F > E_{F,redox}$ ), comenzará la reacción de reducción. Si la altura de barrera de los electrones es menor que la de los huecos, la reacción de reducción estará mediada por transferencia de electrones del semiconductor al electrolito (casos (a) y (c)). En cambio, si la altura de barrera de los huecos es menor, se producirá la transferencia de electrones desde la banda de valencia al electrolito, lo que equivaldría a un flujo de huecos del electrolito al semiconductor (caso (e)). Cuando la polarización es inversa y el nivel de Fermi se sitúa por debajo del nivel de la reacción, se produce la correspondiente reacción de oxidación. Si la barrera de los huecos es menor que la de los electrones, la reacción estará medida por huecos a través de la banda de valencia (casos (d) y (f)) y por electrones a través de la banda de conducción en el caso contrario (caso (b)).

Por tanto, para inducir una determinada reacción de reducción en la SEI, es necesario polarizar la unión en directa hasta que el nivel de Fermi del semiconductor quede por encima del nivel de Fermi de la reacción. La diferencia energética entre ambos niveles en la escala de potenciales se denomina sobrepotencial ( $\eta$ ) y es determinante en la cinética de la reacción redox:

$$q\eta = E_F - E_{F,redox} \quad (2.4)$$

El parámetro  $q$  es la carga del electrón con su correspondiente signo.

### 2.1.1.3. Celda electroquímica

El sistema experimental empleado consiste en una celda electroquímica de tres electrodos, similar a la mostrada en la Figura 2.6, y un potenciostato Metrohm AUTOLAB PGSTAT302N. A continuación, se describe brevemente cada uno de los electrodos:

- **Electrodo de trabajo o cátodo (WE)**: constituido por el sustrato en el cual se produce la reducción de los iones y sobre el que éstos quedan depositados. Es importante emplear sustratos compatibles con el electrolito y con las condiciones de crecimiento para que no se produzca su disolución o anodización.



- **Contraelectrodo o ánodo (CE):** en él se producen los procesos de oxidación necesarios para mantener la neutralidad eléctrica en la celda. Debe ser electroquímicamente inerte, como los metales nobles (en nuestro caso emplearemos una malla de platino), o ser del mismo material que el ion a depositar para no contaminar el electrolito con otros iones metálicos (por ejemplo, CE de Co para depositar Co).
- **Electrodo de referencia (RE):** electrodo no polarizable (no se produce acumulación de carga a pesar del potencial aplicado), empleado para tomar el potencial del electrolito como referencia (se fija el nivel de Fermi del electrolito). El potencial de referencia estándar es el del electrodo de hidrógeno (SHE) con un potencial de reducción de  $E_{H^+/H_2}^0 = 0$  V. En este trabajo se ha empleado un electrodo de referencia más fácil de manejar, el electrodo de Ag/AgCl (3 M), de la marca BASi ( $E_{Ag/AgCl}^0 = +0,196$  V (vs. SHE)). Salvo que se indique lo contrario, todos los potenciales citados en esta memoria están referidos a él.

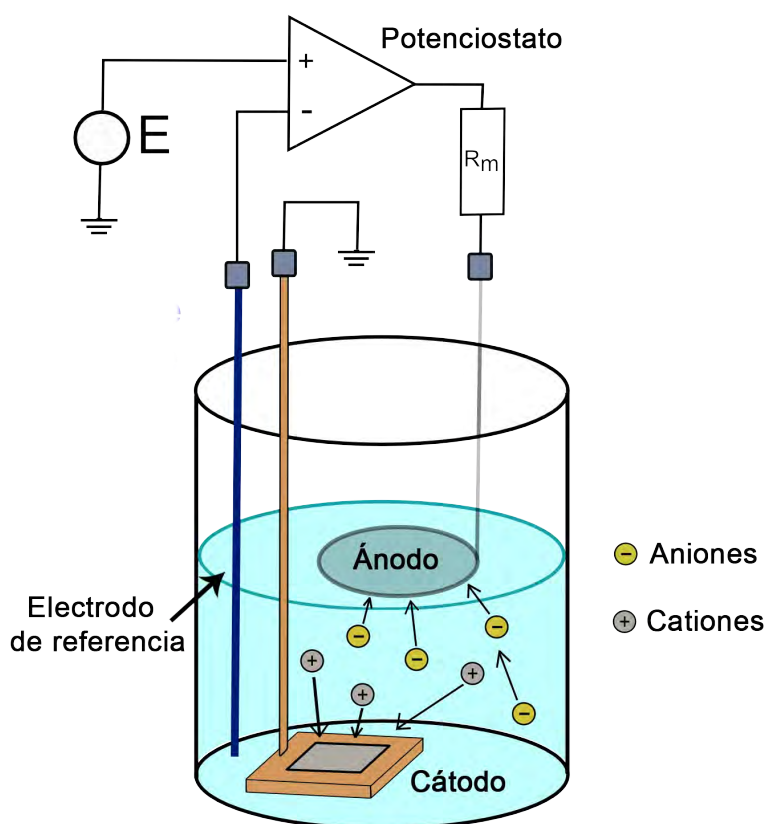


Figura 2.6: Esquema de la celda electroquímica empleada en esta tesis doctoral.

El potencioestado es, a grandes rasgos, una fuente de potencia controlada por un sistema de realimentación. Presenta dos modos de trabajo:

- **Modo potencioestático:** se aplica una corriente variable entre ánodo y cátodo de modo que se mantenga constante la caída de potencial entre el sustrato y el electrolito. Este modo de trabajo permite seleccionar la reacción de reducción deseada, ya que permite fijar la separación entre los niveles de Fermi del semiconductor y del electrolito.
- **Modo galvanostático:** se aplica una corriente constante entre ánodo y cátodo. En esta configuración no es necesario emplear electrodo de referencia. Con este modo de trabajo se garantiza un determinado ritmo de crecimiento, pero pueden darse varios procesos redox durante el crecimiento.

#### 2.1.1.4. Electrolitos y electrodos de trabajo

En esta tesis se ha empleado un electrolito sencillo, formado únicamente por 1 mM de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (óxido de bismuto) como fuente de iones  $\text{BiO}^+$  (nótese que  $[\text{BiO}^+] = 2 \text{ mM}$ ), y 1 M de  $\text{HClO}_4$  (ácido perclórico) como electrolito soporte. Se han empleado reactivos químicos con calidad analítica y agua desionizada para evitar la presencia de impurezas iónicas. Para preparar la disolución se añade el óxido de Bi al ácido perclórico y se disuelve con ayuda de un agitador magnético. A continuación, se completa con agua desionizada hasta alcanzar el volumen deseado. No es necesario ajustar el pH del electrolito, el cual es aproximadamente 0.1.

La reacción de reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  es la siguiente [89]:



Dado que la concentración es inferior a 1 M, el potencial de reducción en el equilibrio vendrá dado por la ecuación de Nerst (ec. 2.5):

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{BiO}^+][\text{H}^+]^2 = 0,32 \text{ V} + \frac{RT}{3F} \ln(2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2pH}) = 0,262 \text{ V}$$

Es necesario emplear un electrolito soporte para que exista una alta concentración de iones que disminuyan la resistencia del electrolito, ya que el flujo de corriente a través de éste viene dado por la migración de iones [46]. Por otro lado, el exceso de iones aportado por el electrolito soporte produce un apantallamiento del campo eléctrico, de forma que el movimiento de los iones electroactivos (los que quedan reducidos sobre el sustrato) en las proximidades del electrodo se produzca por difusión. En el caso de los iones de Bi, es especialmente conveniente usar ácido perclórico como electrolito soporte, ya que es un ácido fuerte capaz de disolver el óxido de Bi y los iones clorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) no tienden a formar complejos con los iones de Bi, al contrario que otros iones como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  o  $\text{NO}_3^-$  [90].

Los sustratos empleados han sido GaAs monocristalino tipo n (dopado con Si) con dos orientaciones de su superficie y ligeras variaciones en la concentraciones de portadores.

- Capítulos 3 y 4: orientación (111)B con  $n = (0.7 - 1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .
- Capítulo 5: orientación (110) con  $n = (0.9 - 1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y orientación (111)B con  $n = (0.85 - 0.95) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

En la parte trasera de los sustratos se ha realizado un contacto óhmico mediante evaporación térmica de 80 nm AuGe/250 nm Au y posterior aleado en atmósfera de Nidróxido (mezcla de gases 5 % de  $\text{H}_2$  y 95 % de  $\text{N}_2$ ) durante 90 s a 380 °C. Para controlar la geometría de las películas de Bi, se han definido sobre los sustratos ventanas con áreas máximas de 0,5 cm<sup>2</sup>.

Previamente al crecimiento, los sustratos han sido limpiados con acetona e iso-propanol para eliminar restos orgánicos. Por otro lado, ha sido necesario eliminar la capa de óxido nativo de la superficie de los sustratos antes de electrodepositar las películas de Bi, ya que ésta es aislante. Estudios de espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (*X Ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS) muestran que este óxido es una fase amorfa no estequiométrica compuesta por óxidos de As y Ga, con una pequeña contribución de As metálico [54, 91]. Para eliminar dicho óxido, se han realizado dos tipos de pretratamientos químicos basados en  $\text{NH}_4\text{OH}$  [54, 91, 92] y  $\text{HCl}$  [58, 93, 94]:

- Pretratamiento 1 [44, 45]: consiste en una primera fase realizada en iluminación, en la que el sustrato se sumerge en  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10 % vol.) durante 15 min y después en  $\text{HCl}$  (10 % vol.) durante otros 15 min para eliminar tanto los óxidos de As como los de Ga. A continuación se aclara abundantemente con agua desionizada para eliminar las especies  $\text{Ga-Cl}_x$ , se seca con  $\text{N}_2$  y se define la ventana con kapton. En este periodo, la superficie del sustrato se vuelve a oxidar, principalmente en las protuberancias, de modo que un segundo ataque químico del óxido dará lugar a una superficie más plana. Posteriormente, se realiza una segunda fase en oscuridad que consiste en sumergir el sustrato durante 5 min en  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10 % vol.), 5 min en  $\text{HCl}$  (10 % vol.) y 5 min en el electrolito soporte (1 M  $\text{HClO}_4$ ).
- Pretratamiento 2 [95]: consiste en una única fase en oscuridad en la que el sustrato se sumerge durante 2 min. en  $\text{HCl}$  (10 % vol.), 2 min. en agua desionizada [58, 96] y 2 min en el electrolito soporte (1 M  $\text{HClO}_4$ ).

Estos pretratamientos con  $\text{HCl}$  dan lugar a superficies libres de óxido, ricas en As (dado que elimina selectivamente los átomos de Ga) y con una baja densidad de estados superficiales. Este efecto también se observa al emplear  $\text{HClO}_4$  y, dado que el ion clorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) no tiende a formar complejos, se intuye que la selectividad del ataque se debe a los protones [83, 97]. El último paso de ambos pretratamientos, en  $\text{HClO}_4$ , garantiza la eliminación de iones  $\text{Cl}^-$  o  $\text{NH}_4^+$  de la superficie del electrodo evitando así la contaminación del electrolito de crecimiento. A la hora de transferir el sustrato a éste, se cubre la superficie del n-GaAs con una gota de  $\text{HClO}_4$  para evitar que entre en contacto con el aire y se oxide. El pretratamiento 1 se ha empleado en los experimentos descritos en los capítulos 3 y 4 para garantizar la ausencia de óxido en la superficie del sustrato y así descartar éste como responsable de la baja calidad de las películas de Bi obtenidas. Una vez se determinaron las causas de la baja calidad de las capas, se sustituyó el pretratamiento 1 por el 2 por ser más simple (en cuanto a número de reactivos) y más rápido, aunque igual de eficiente en la eliminación del óxido nativo del GaAs. Este pretratamiento se ha empleado en los experimentos descritos en el capítulo 5.

Todas las muestras han sido electrodepositadas en modo potencioestático para estudiar cómo influye la polarización de la estructura sustrato-electrolito en la cinética de la reacción de reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  y en el crecimiento de las capas de Bi. Salvo que se indique lo contrario, todos los experimentos se han realizado en condiciones de oscuridad y a 300 K, para así evitar la influencia de los portadores fotogenerados y otros efectos que se detallarán en los capítulos 3 y 4. En estas condiciones, el OCP registrado ha estado siempre en torno a 100 mV, observándose ligeras variaciones con la orientación del sustrato y con el dopado del mismo.

### 2.1.1.5. Reducción de protones

Tanto el ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), empleado en el electrolito de crecimiento de las películas de Bi y en el pretratamiento de los sustratos, como el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), empleado únicamente en el pretratamiento, son ácidos fuertes. Esto significa que prácticamente la totalidad de sus moléculas se disocian en medio acuoso, dando lugar a una alta concentración de protones y, por tanto, a valores bajos de pH ( $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ ). Dado que los protones no pueden estar solos en las disoluciones (al igual que los electrones), se combinan con otros iones o moléculas presentes en la disolución. En nuestro electrolito, lo más probable es que se combinen con moléculas de agua, dando lugar a iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Éstos son donores de un protón, que tiende a reaccionar con las moléculas y átomos del sistema debido a sus propiedades catalíticas.

Cuando el potencial aplicado al sustrato es suficientemente negativo, se producirá la reducción de los protones para dar lugar a  $\text{H}_2$  ( $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V vs. NHE}$ ). Esta reacción está constituida por un primer paso en el que un protón se adsorbe sobre la superficie del sustrato a partir de la transferencia de un electrón (reacción 2.6). A continuación, existen dos caminos posibles: dos átomos de  $\text{H}_{\text{ads}}$  difunden por la superficie del sustrato hasta unirse y formar la molécula de hidrógeno, que posteriormente se desorbe (reacción 2.7), o se produce la reducción de un segundo protón sobre un átomo de  $\text{H}_{\text{ads}}$  mediante la transferencia de un segundo electrón (reacción 2.8).



Gerischer y colaboradores [76] afirmaron que este proceso tiene lugar sobre electrodos de n-GaAs a través de dos electrones de la banda de conducción. Además, Ern  y colaboradores [83] establecieron que la reducción de hidrógeno en electrodos de GaAs tiene lugar mediante la ruta Volmer-Heyrovsky (reacción 2.6 y reacción 2.8), donde los protones se enlazan a átomos superficiales de As como paso intermedio. Se ha observado que los protones únicamente se unen a éstos, aún en presencia de Ga metálico.

## 2.2. Técnicas de caracterización

### 2.2.1. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de un sistema electrodo-electrolito es fundamental para determinar sus propiedades físico-químicas, ya que aporta información acerca del número de reacciones de reducción u oxidación que pueden tener lugar, la cinética de dichas reacciones, los procesos de nucleación sobre el electrodo, etc. En esta tesis doctoral se han empleado dos técnicas experimentales para estudiar el comportamiento electroquímico del sistema fuera del equilibrio: las voltametrías cíclicas y las curvas potencioestáticas.

#### 2.2.1.1. Voltametrías cíclicas

Para el estudio de los procesos electroquímicos que pueden tener lugar en un sistema determinado es muy habitual emplear técnicas de barrido [46]. Estas técnicas consisten en polarizar la unión electrodo-electrolito de forma progresiva y a una velocidad de barrido constante, y registrar la corriente que circula por ella. Dentro de las múltiples variantes, en este trabajo se ha empleado la voltametría cíclica (*Cyclic Voltammetry* - CV), en la

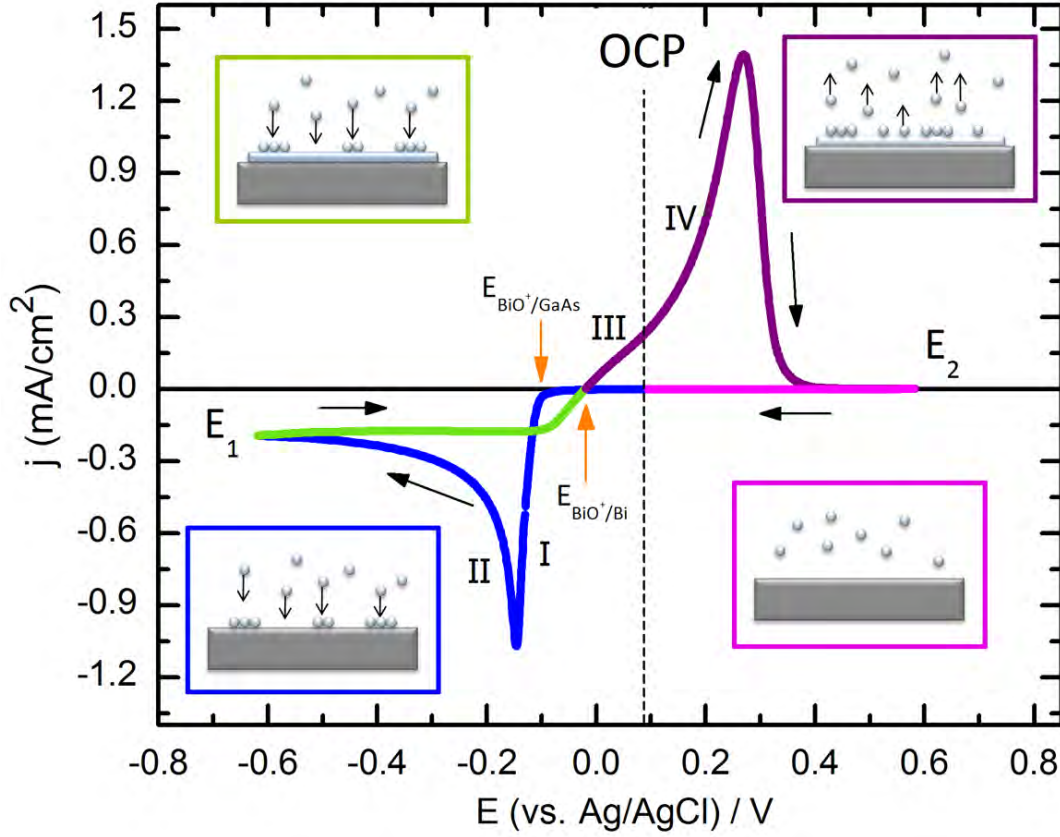


Figura 2.7: CV de Bi sobre GaAs (111)B realizada a 10mV/s. El barrido comienza en el potencial de equilibrio u OCP (-70mV) y transcurre en el sentido de las flechas.

que el barrido describe un ciclo cerrado de modo que el punto inicial y final de éste es el mismo (Figura 2.7).

En todos los casos, la velocidad de barrido ha sido de 10 mV/s y el potencial inicial ha sido el OCP, ya que es el potencial de equilibrio de la celda, es decir, para el cual  $E_F = E_{F,elect}$  y, por tanto,  $i = 0$ . Si despreciamos la caída de potencial en el electrolito y en el semiconductor, la diferencia entre el potencial aplicado a la unión ( $E$ ) y el OCP será proporcional a la separación entre los niveles de Fermi de ambas fases:

$$q(E - OCP) = E_F - E_{F,elect} \quad (2.9)$$

Normalmente, la voltametría comienza polarizando la unión en directa, fase que se denomina catódica. En ella,  $E_F > E_{F,elect}$ , es decir,  $E < OCP$ . Es posible distinguir dos tramos:

- **Tramo azul:** como hemos visto anteriormente, cuando  $E_F$  se iguala al nivel energético asociado a una determinada reacción del sistema ( $E_{F,redox}$ ), comienza una transferencia de electrones del semiconductor al electrolito (a través de la BC o de la BV) para dar lugar a dicha reacción (Figura 2.5). Esto conlleva un flujo de electrones entre ambas fases y, por tanto, un aumento de la corriente que circula por la celda. Esta corriente es negativa por convenio, dado el sentido del flujo de electrones. El potencial aplicado para que comience la reducción de una determinada especie se conoce como *onset potential*. En la Figura 2.7 se ha marcado con una flecha naranja el *onset potencial* al que comienza la reducción de iones  $\text{BiO}^+$  sobre un sustrato de n-GaAs ( $E_{\text{BiO}^+/\text{GaAs}}$ ). Cabe destacar que éste es ligeramente más negativo que el potencial de reducción de los iones de  $\text{BiO}^+$  ( $E_{\text{BiO}^+/\text{Bi}}$ ) debido a que se necesita un exceso de energía para crear los enlaces con los átomos de GaAs (de distinta naturaleza química) [46].

Tal y como indica la ecuación de Nerst (ec. 2.5), mientras  $E_F > E_{F,redox}$ , la concentración superficial de  $M^{n+}$  disminuirá y la de  $M^0$  aumentará. En este punto debemos distinguir entre dos estadios:

- Reacción limitada por transferencia de carga: cuando  $E_F$  está próximo a  $E_{F,redox}$ , el ritmo de transferencia de electrones a través de la SEI es menor que el ritmo de llegada de los iones a la superficie del electrodo (proporcional a su concentración y coeficiente de difusión). Por tanto, la reacción está limitada por el ritmo de transferencia de carga. A medida que el potencial aumenta, el ritmo de transferencia también aumenta y con él la corriente en valor absoluto (zona I en la Figura 2.7). A un determinado potencial, la concentración superficial de iones se hace cero y comienza la formación de una zona de vaciamiento en el electrolito, similar a la z.c.e. del semiconductor. A medida que  $E$  se hace más negativo, la anchura de esta zona aumenta y, a partir de un punto, el ritmo de llegada de los iones a la superficie del electrodo se iguala al ritmo de transferencia de los electrones y la densidad de corriente llega a un máximo (en valor absoluto), denominada corriente de pico (*peak current* -  $j_p$ ).



- Reacción limitada por difusión de iones: si el potencial sigue aumentando, el ritmo de llegada de los iones se hace cada vez menor en comparación con el ritmo de transferencia de los electrones, y la densidad de corriente disminuye (zona II, Figura 2.7). Llega un momento en que la diferencia es tal que el ritmo de la reacción está limitado completamente por la difusión de los iones del volumen del electrolito hasta la superficie del electrodo (Figura 2.8), de modo que la densidad de corriente alcanza un valor constante ( $j_l$ , corriente límite).

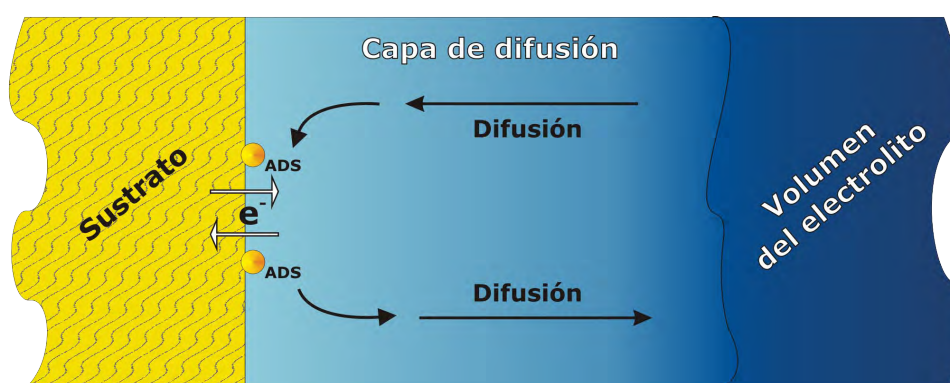


Figura 2.8: Esquema de la zona de vaciamiento de iones producida durante la fase catódica de la CV. Cortesía de la Dra. Ángela Llavona.

- Tramo verde: al llegar a un determinado potencial  $E_1$ , el barrido se invierte y se dirige hacia el OCP. En este tramo, los iones siguen reduciéndose y la cantidad de material depositado aumenta (Figura 2.7).

Cuando el potencial aplicado toma el mismo valor que  $E_{BiO^+/Bi}$ , la reacción se detiene ( $i = 0$ ). Si el potencial continúa haciéndose positivo, es decir si  $E_F > E_{BiO^+/Bi}$ , comienza la reacción de oxidación (disolución) de los átomos de Bi previamente electrodepositados. Esta es la fase anódica de la CV y las densidades de corriente tienen signo positivo ya que los electrones fluyen del electrolito al sustrato. De nuevo, distinguimos entre dos tramos (Figura 2.7):

- Tramo morada: este tramo es equivalente a la curva azul intercambiando los papeles de  $M^{n+}$  y  $M^0$ . En el caso de electrodos semiconductores, el pico anódico presenta una asimetría distinta del pico de reducción. Esto se debe a la barrera Schottky

formada entre la capa metálica y el sustrato. A bajos potenciales de polarización inversa, unos pocos electrones atravesarán la barrera por efecto túnel dando lugar a una curva  $j$ - $V$  con una pendiente baja (zona III, Figura 2.7). A medida que la polarización aumenta, los electrones adquieren suficiente energía como para saltar la barrera por efecto termoiónico y la pendiente de la curva  $j$ - $V$  aumenta (zona IV, Figura 2.7). Cuando todo el material ha sido disuelto, la corriente tiende a un valor próximo a cero.

- **Tramo rosa:** cuando el potencial alcanza un valor  $E_2$ , el barrido se invierte y se dirige hacia el valor del OCP inicial, donde acaba el ciclo. En este tramo, únicamente se producen efectos capacitivos asociados a la reestructuración de la z.c.e. y de la doble capa del electrolito a través del movimiento de cargas e iones, por lo que la corriente registrada tiene un valor muy pequeño y proporcional al potencial aplicado.

Por tanto, con las CV conseguimos información acerca del número de procesos de reducción diferentes que tienen lugar entre el electrolito y el electrodo, así como sus potenciales de equilibrio. Si queremos además extraer información cinética de las reacciones, se recurre a la representación de Tafel en la que se representa la corriente ( $i$ ) en escala semilogarítmica frente al sobrepotencial de la reacción determinada [46]. En nuestro caso, por comodidad emplearemos logaritmos neperianos (Figura 2.9).

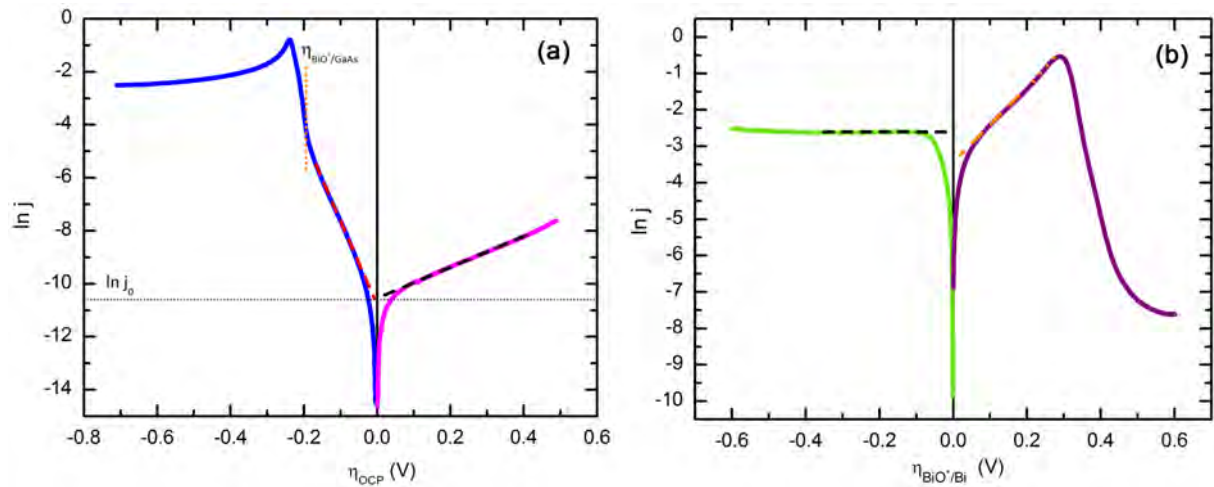


Figura 2.9: Representación Tafel de la CV mostrada en la Figura 2.7

Como ya se ha mencionado, la transferencia de carga a través de la SEI es más compleja que en el caso de un electrodo metálico. Debido a la presencia de una z. c. e. en el semiconductor, el potencial aplicado en la SEI se repartirá entre dicha zona y la doble capa electroquímica, de modo que la densidad de corriente diferencial estará formada por dos contribuciones [53]:

$$\frac{di}{dV} = \left( \frac{\partial i}{\partial \phi_{sc}} \frac{\partial \phi_{sc}}{\partial E} \right) + \left( \frac{\partial i}{\partial \phi_{dl}} \frac{\partial \phi_{dl}}{\partial E} \right) \quad (2.10)$$

En condiciones de depleción, el segundo término de la ecuación 2.10 puede despreciarse, ya que prácticamente todo el potencial cae en la z.c.e. En cambio, en condiciones de depleción débil o de acumulación, ambos términos deben tenerse en cuenta. Por tanto, la derivada de las curvas Tafel viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dE}{d(\ln j)} = \frac{k_B T}{q} \frac{1}{\gamma_{ac} + \alpha_c (1 - \gamma_{ac})} \quad (2.11)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $q$  es la carga del electrón y  $\alpha_c$  es el coeficiente de transferencia de carga o coeficiente Tafel. Éste último indica la fracción del potencial aplicado a la SEI que se invierte en disminuir la altura de la barrera de energía libre que debe superar una especie para pasar de su estado iónico a su estado reducido [46]. Por tanto, es determinante del ritmo de reacción. El parámetro  $\gamma_{ac}$  representa la partición del potencial aplicado entre la z.c.e. del semiconductor y la doble capa electroquímica del electrolito:

$$\gamma_{ac} = -\frac{d\phi_{sc}}{dE} \quad (2.12)$$

$$(1 - \gamma_{ac}) = -\frac{d\phi_{dl}}{dE} \quad (2.13)$$

Cuando todo el potencial cae en la z.c.e. ( $\gamma_{ac} = 1$ ), la pendiente de las curvas Tafel toma un valor de 26 mV (a 300 K), independientemente de las características particulares de la SEI. En cambio, si el potencial cae completamente en la doble capa ( $\gamma_{ac} = 0$ ),

el semiconductor se comportará como un electrodo metálico. En casos intermedios, la pendiente de la curva Tafel tomará valores entre 26 mV y valores superiores dependiendo de los valores de  $\gamma_{ac}$  y  $\alpha_c$ . Hay que destacar que las uniones Schottky se comportarán como electrodos semiconductores debido a la z.c.e. que también presentan, a pesar de que sea el metal el que esté en contacto con el electrolito.

Por otro lado, la ordenada en el origen de cada rama, denominada corriente de intercambio ( $i_0$ ), está relacionada con la resistencia de transferencia de carga a través de la SEI,  $R_{ct}$  [46]:

$$i_0 = \frac{RT}{FR_{ct}} \quad (2.14)$$

En la Figura 2.9.a se representan los tramos de la CV que aportan información acerca de la cinética de reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre GaAs (tramos azul y rosa de la Figura 2.7). En la Figura 2.9.b representamos los tramos que aportan información sobre la cinética de reducción y oxidación de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre Bi (tramos verde y morado de la Figura 2.7).

Como se ha podido observar, la temperatura es un parámetro que aparece en diversas expresiones relacionadas con la cinética de los procesos redox. Ésta magnitud física, proporcional a la energía térmica, influye en la forma de las CVs a través de tres elementos (dos en el caso de electrodos metálicos): la velocidad de las reacciones redox, la velocidad de difusión de los iones y la densidad de portadores del semiconductor. Por tanto, el análisis y comparación de CVs requiere de una temperatura constante y conocida.

Además, conviene destacar dos características particulares de los electrodos semiconductores que también afectan a la forma de las CVs.

- Dopado del sustrato: como se ha mencionado con anterioridad, las uniones electrolito-semiconductor se comportan normalmente como uniones Schottky cuando el semiconductor es tipo n. Esto atribuye a dichas uniones un carácter rectificante, ya que los electrones deben saltar distintas alturas de barrera de potencial para pasar de un medio a otro. A medida que el dopado del semiconductor aumenta, la anchura la barrera Schottky disminuye y los electrones pueden atravesarla por efecto túnel

más fácilmente. Este cambio en el transporte de los electrones se ve reflejado en la forma de las CV (Figura 2.10). En la fase catódica, a medida que la anchura de la barrera es menor (mayor probabilidad túnel), menor potencial ha de aplicarse para que comience la reacción de reducción. En la fase anódica, el dopado del semiconductor afecta al ritmo de disolución del metal depositado sobre el semiconductor. Si el sustrato está degenerado (curva rosa continua) la disolución es rápida y el pico anódico no presenta apenas asimetría, ya que los electrones pueden atravesar fácilmente la barrera Schottky por efecto túnel dada su delgadez. A medida que el dopado disminuye, el pico anódico se ensancha y se vuelve más asimétrico, debido a una disolución más difícil (curva negra punteada). A partir de un dopado umbral, no es posible disolver el metal (curva azul discontinua) a menos que se aplique un potencial anódico muy alto, con riesgo de disolver o anodizar el sustrato de forma simultánea.

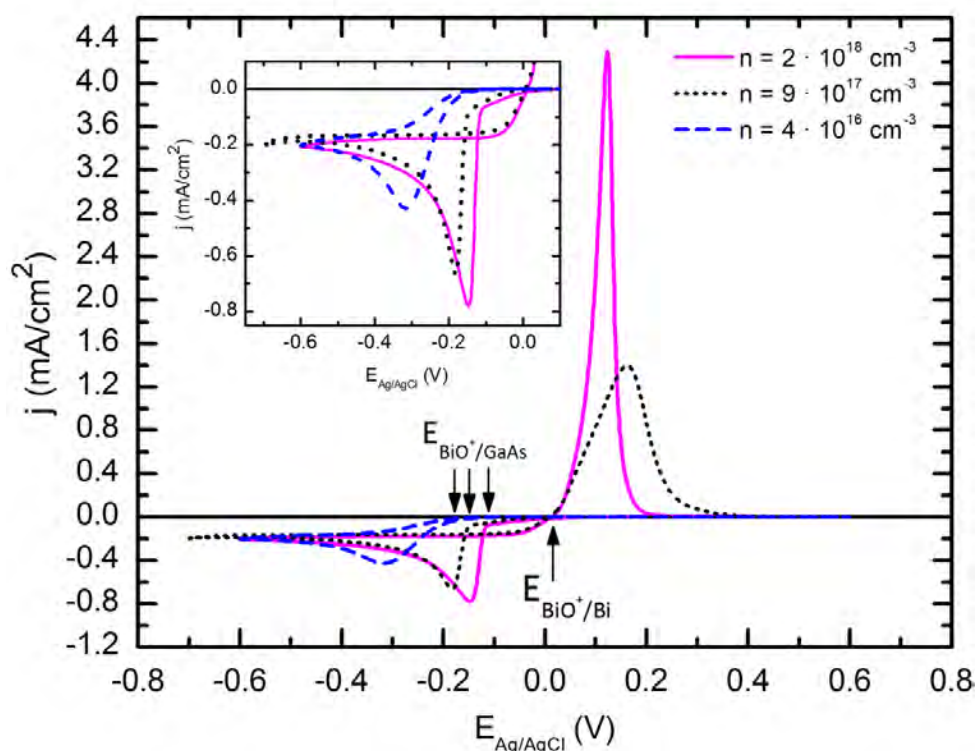
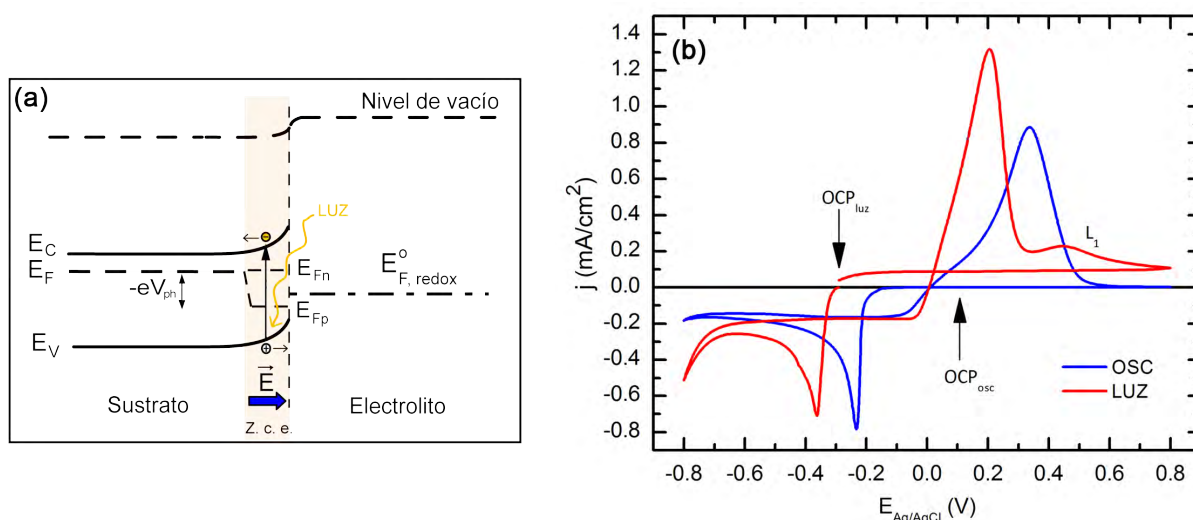


Figura 2.10: CVs realizadas en la disolución de  $\text{BiO}^+$  a 10 mV/s en condiciones de oscuridad y a 300 K sobre sustratos de  $n\text{-GaAs(111)B}$  con distinta concentración de portadores.

- Fotogeneración de portadores: cuando los fotones inciden en un semiconductor generan transiciones banda-banda que dan lugar a la formación de pares electrón-hueco. En el volumen del semiconductor, este exceso de portadores tenderá a desaparecer por recombinación. En cambio, en la z.c.e. de la SEI, los fotoportadores son separados por el campo eléctrico existente en esta región. En el caso de una zona de vaciamiento, los huecos se dirigirán a la intercara y los electrones al interior del semiconductor (Figura 2.11). Este exceso de portadores se representa mediante el desdoblamiento del nivel de Fermi en quasi niveles. En el caso de semiconductores tipo n, el quasi nivel de Fermi para los electrones ( $E_{F,n}$ ) estará prácticamente en la misma posición que el nivel de Fermi en el interior del semiconductor. En cambio, el quasinivel de Fermi para los huecos ( $E_{F,h}$ ) se situará muy por debajo de ésta, de modo que algunas reacciones quedarán accesibles para los huecos. Esto da lugar a reacciones simultáneas que contribuyen de manera contraria a la corriente que circula por la celda electroquímica, enmascarando la cinética de los procesos de reducción que se deseen estudiar y modificando la forma de las CV (Figura 2.11.b). En condiciones de iluminación, el OCP es más negativo que el registrado en condiciones de oscuridad, debido al fotopotencial que aparece como consecuencia del desdoblamiento del nivel de Fermi ( $-eV_{ph} = E_{F,h} - E_{F,n}$ ) (Figura 2.11.a). Además, algunos semiconductores sufren fotocorrosión (como es el caso del n-GaAs tal y como se mostrará en el capítulo 4), lo que modifica la composición química de su superficie y da lugar a nuevos picos en la CV (pico  $L_1$  en la Figura 2.11.b).



**Figura 2.11:** (a) Diagrama de bandas de la SEI en condiciones de iluminación. (b) CV realizadas en condiciones de oscuridad (línea azul) y en condiciones de iluminación (línea roja).

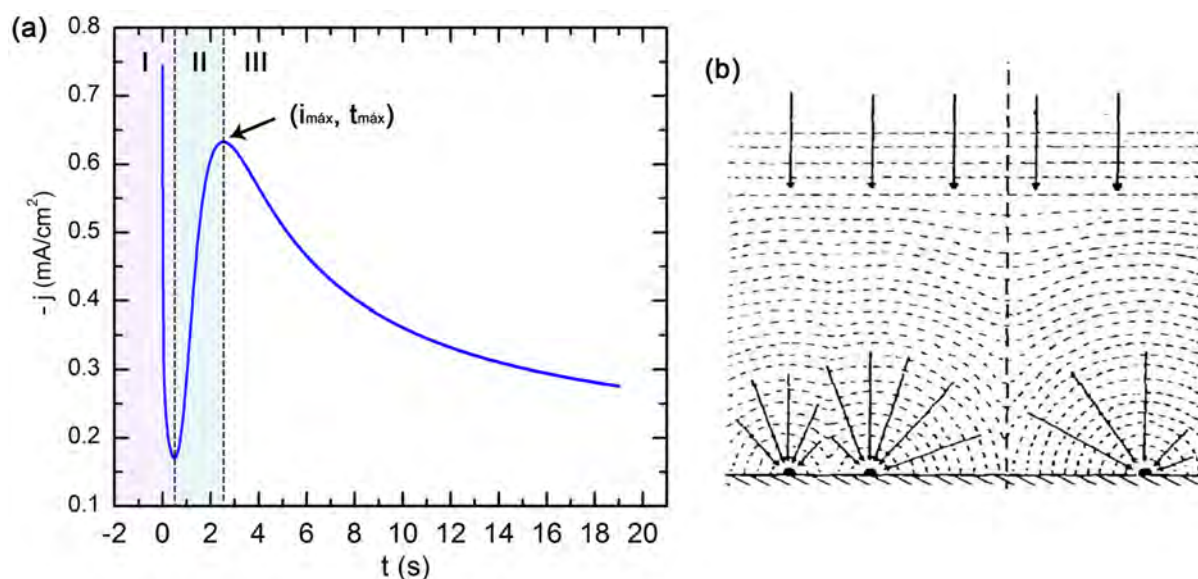
Teniendo en cuenta estos tres efectos, las CVs mostradas en esta tesis doctoral han sido realizadas sobre sustratos de dopado conocido y, salvo que se indique lo contrario, en condiciones de oscuridad y a 300 K.

### 2.2.1.2. Curvas potencioestáticas

Las curvas potencioestáticas consisten en aplicar un sobrepotencial constante (ec. 2.4) a la intercara semiconductor-electrolito y registrar el transitorio de la corriente que fluye por ella. Esto equivale a perturbar la SEI y ver cómo el sistema responde y se relaja para adaptarse al nuevo estado estacionario [46, 98]. En nuestro caso, hemos empleado esta técnica para estudiar la nucleación de las películas de Bi.

Para que un material crezca sobre un sustrato, determinadas moléculas o iones presentes en el medio deben experimentar un cambio de fase sobre su superficie. El crecimiento del material comienza con la formación de núcleos en puntos aislados del sustrato, de manera preferente en escalones o defectos de la superficie. De ahí, que los instantes iniciales de todo crecimiento se denominen nucleación. Se ha demostrado que los estadios iniciales del crecimiento de una película juegan un papel clave en las características de ésta como son su adhesión, textura, propiedades electrónicas, etcétera [53]. De hecho, si durante

la nucleación de la película quedara algún tipo de elemento o molécula atrapada en la intercara (como grupos  $H^+$  u  $OH^-$  en el caso de la electrodeposición) esto repercutiría notablemente en las propiedades de la intercara como, por ejemplo, en la altura de la barrera Schottky [52,53,55–59]. Por tanto, es interesante estudiar la cinética de este cambio de fase y, en electroquímica, ésto se lleva a cabo a través de las curvas potenciostáticas.



**Figura 2.12:** a) Curva corriente-tiempo asociada a una nucleación 3D controlada por difusión. b) Representación esquemática del crecimiento y solapamiento de los campos de difusión de los núcleos [99].

En la Figura 2.12 se muestra en ejemplo de curva potenciostática asociada a una nucleación tridimensional (3D), típica de la electrodeposición de películas metálicas sobre electrodos semiconductores [53]. Durante los primeros instantes (zona I), la densidad de corriente refleja la reorganización de la z.c.e. y el llenado/vaciado de los estados superficiales del semiconductor, así como la reorganización de los iones de la doble capa electroquímica. Este proceso es similar al proceso de carga de un condensador, de modo que la densidad de corriente disminuye rápidamente de forma exponencial.

A continuación, comienza la reducción de los iones y se forman los núcleos. El área activa del electrodo ahora será la suma del área sin cubrir del sustrato más el área de la superficie de los núcleos, ya que éstos también son conductores. Por tanto, a medida que los núcleos crecen, el área activa del electrodo también lo hace y, por ello, la densidad de corriente aumenta (zona II, Figura 2.12).



Cuando los campos de difusión de los núcleos coalescen, se alcanza el máximo de corriente ( $j_{máx}$ ,  $t_{máx}$ ). A partir de entonces, el crecimiento de los núcleos da lugar a un solapamiento de los campos de difusión, lo que equivale a una disminución del área activa y, por tanto, a una disminución de la densidad de corriente (zona III, Figura 2.12). Cuando el sustrato se cubre completamente, el solapamiento de los campos de difusión es máximo y se produce una transición en el proceso de difusión de los iones que pasa de ser 3D a ser 2D. Por tanto, la densidad de corriente se estabiliza a un valor constante.

Dentro del proceso de nucleación hay que distinguir tres aspectos que lo caracterizan:

- **Formación de los núcleos**

- *Nucleación instantánea*: todos los núcleos se forman simultáneamente al comenzar el crecimiento, de modo que la película final estará formada por islas de tamaños similares.
- *Nucleación progresiva*: la formación de núcleos se produce durante un periodo de tiempo, dando lugar a islas de diferentes tamaños.

- **Mecanismo limitante:**

- *Nucleación limitada por difusión*: el ritmo de crecimiento de los núcleos está limitado por la difusión de los iones del volumen del electrolito a la superficie del electrodo.
- *Nucleación limitada por transferencia de carga*: el ritmo de crecimiento de los núcleos está limitado por el ritmo de transferencia de carga del electrodo al electrolito.

- **Crecimiento de los núcleos:**

- *Nucleación bidimensional (2D)*: los núcleos tienen forma circular y crecen sólo lateralmente mediante la incorporación de átomos en sus bordes.
- *Nucleación tridimensional (3D)*: los núcleos crecen lateral y verticalmente, con forma normalmente esférica.

Todos estos aspectos pueden combinarse y modelarse matemáticamente. Dicho análisis matemático comenzó en 1939 de la mano de M. Avrami [100] [101] y se ha ido ampliando en años posteriores. En el análisis de las curvas potencioestáticas, además de la formación y crecimiento de los núcleos, hay que tener en cuenta otros procesos que puedan tener lugar de forma simultánea, como pueden ser reacciones redox de otros iones o procesos de adsorción. Por tanto, la densidad de corriente que circula por la celda electroquímica durante el proceso de nucleación estará formada por la contribución de todos los procesos que tengan lugar de manera simultánea:

$$j_{total}(t) = j_{núcleos}(t) + j_{reacciones}(t) + j_{adsorción}(t) \quad (2.15)$$

Algunas de las expresiones para las distintas contribuciones son las siguientes:

1. **Nucleación 3D limitada por difusión:** es la nucleación típica de las películas metálicas sobre sustratos semiconductores [53]. La expresión general para la densidad de corriente es una función temporal definida como [102]:

$$j_{3D,dif} = \frac{nFD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}} \cdot t^{-1/2} \cdot \theta(t) \quad (2.16)$$

donde  $t$  es el tiempo,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción de reducción,  $F$  es la constante de Faraday y  $D$  es el coeficiente de difusión de los iones involucrados en la reacción de reducción. La función  $\theta(t)$  es la proyección de los campos de difusión hemisféricos sobre el plano del electrodo, teniendo en cuenta su solapamiento a partir del modelo de Avrami [101]:

$$\theta(t) = 1 - \exp \left\{ -N_0 \pi \frac{8\pi c_0 M}{\rho}^{1/2} D \cdot \left[ t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \quad (2.17)$$

donde  $c_0$  es la concentración de los iones involucrados en el volumen del electrolito,  $N_0$  es la densidad de sitios activos en la superficie del sustrato,  $A$  es la constante de nucleación,  $M$  es la masa molecular del material depositado y  $\rho$  su densidad. De

esta forma el solapamiento de los campos de difusión pasa a ser un problema en 2D y el transporte de masa se puede tratar con coordenadas lineales.

La nucleación instantánea o progresiva son casos particulares de esta expresión [103]. Su identificación se lleva a cabo de manera sencilla a partir de la normalización de las curvas mediante los valores  $j_{m\acute{a}x}$  y  $t_{m\acute{a}x}$ :

$$\left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)\right]\right\}^2 \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{j}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (2.19)$$

donde la ecuación 2.18 es el caso de nucleación instantánea y la ecuación 2.19 el caso de nucleación progresiva. Representando los datos experimentales en una gráfica  $(j/j_{m\acute{a}x})^2$  frente a  $(t/t_{m\acute{a}x})$ , se observa qué comportamiento reproduce mejor los datos experimentales.

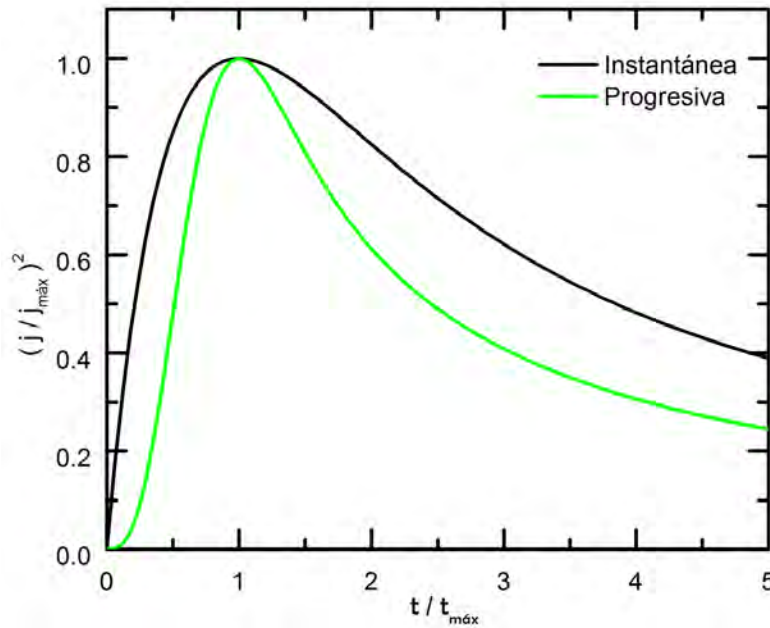


Figura 2.13: Curvas adimensionales para nucleaciones de tipo instantánea (roja) y progresiva (negra).

2. **Nucleación 3D limitada por transferencia de carga [104]:** en el caso de aplicar sobrepotenciales bajos, electrolitos concentrados o técnicas para eliminar el efecto de la difusión, como la del disco rotante, el proceso de reducción estará limitado por transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito. En este caso, también podemos encontrar dos mecanismos de reacción:

- Instantánea:

$$j_{3Di,tc} = zFk'_g \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k_g^2}{\rho^2} \cdot t^2\right) \right] \quad (2.20)$$

- Progresiva:

$$j_{3Dp,tc} = zFk'_g \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k_g^2 A}{3\rho^2} \cdot t^3\right) \right] \quad (2.21)$$

donde  $k'_g$  y  $k_g$  son las constantes de crecimiento vertical y horizontal de los núcleos, respectivamente.

3. **Nucleación 2D limitada por transferencia de carga [105]:** esta nucleación es similar al caso anterior con la excepción de que los núcleos crecen únicamente de forma lateral.

- Instantánea

$$j_{2Di,tc} = \frac{2\pi zFMhN_0k_g^2}{\rho} \cdot t \cdot \exp\left[-\frac{\pi N_0M^2k_g^2}{\rho^2} \cdot t^2\right] \quad (2.22)$$

- Progresiva:

$$j_{2Di,tc} = \frac{\pi zFMhN_0k_g^2A}{\rho} \cdot t^2 \cdot \exp\left[-\frac{\pi N_0M^2k_g^2A}{3\rho^2} \cdot t^3\right] \quad (2.23)$$

donde  $h$  es el espesor de los núcleos circulares.

4. **Reacciones simultáneas [104]:** en el análisis de los transitorios de corriente hay que tener en cuenta las reacciones de reducción que tienen lugar a la par que el

proceso de nucleación, dado que parte de la corriente se invierte en ellas:

$$j_R = z_R F k_R \cdot \theta(t) \quad (2.24)$$

La variable  $z_R$  representa el número de electrones involucrados en la reacción y  $k_R$  la constante de reacción.

5. **Procesos de adsorción [104]:** al igual que en el caso anterior, la adsorción de diferentes especies sobre la superficie del electrodo o de los núcleos puede consumir parte de la corriente que circula por la celda:

$$j_{ads} = q_{ads} k_4 \cdot \exp(-k_4 t) \quad (2.25)$$

El parámetro  $q_{ads}$  es la carga involucrada en el proceso de adsorción y  $k_4$  es la constante de reacción asociada a la adsorción o desorción de átomos tal y como se detalla en la referencia [106].

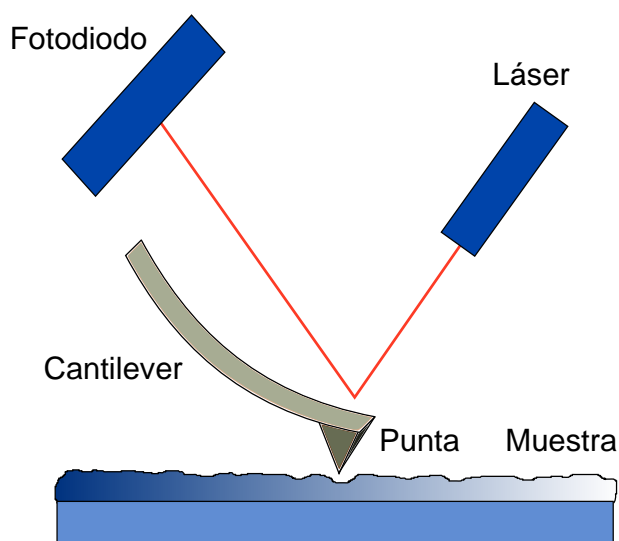
## 2.2.2. Caracterización morfológica y estructural

### 2.2.2.1. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La caracterización morfológica o topográfica de las películas se ha llevado a cabo mediante microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) en modo de contacto intermitente o *tapping*.

Esta microscopía pertenece a la familia de las microscopías de campo próximo y es, junto con el microscopio túnel de barrido, el sistema de análisis superficial de mayor resolución, pudiendo llegar a tener resolución atómica. Esta técnica se basa en la medida de fuerzas de corto (repulsivas) y largo alcance (atractivas) entre una punta muy fina (de unos pocos nanómetros de radio) y la superficie de la muestra. La punta está colocada en una micropalanca o *cantilever* sobre la que incide un haz láser que se refleja y llega a un fotodiodo dividido en cuatro cuadrantes (Figura 2.14). Cuando el *cantilever* se defleja

debido a la interacción entre la punta y la superficie, el haz reflejado se dirige a uno de los cuadrantes del fotodiodo, registrándose así la deflexión y, por tanto, la fuerza de la interacción. En el caso de medidas de topografía, esta fuerza se traducirá en una altura. Por tanto, cuando la punta barre una superficie, las deflexiones sufridas por el *cantilever* debido a las interacciones punta-muestra se traducen en una imagen de topografía en escala de colores.



**Figura 2.14: Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica. Cortesía de la Dra. María Vila.**

Existen tres modos de trabajo del AFM, cada uno de los cuales se basa en un determinado parámetro de la interacción punta-muestra para obtener información cuantitativa de la topografía de la superficie:

- Modo de contacto: la punta se encuentra en contacto mecánico con la superficie de la muestra (en realidad a 0,1 - 0,3 nm de la superficie). A medida que barre la superficie, la topografía provoca deflexiones en el *cantilever* producto de las fuerzas de repulsión debidas a la interacción entre las nubes electrónicas de los átomos de la punta y la muestra.
- Modo de no contacto: la punta se encuentra a 1-2 nm de la superficie y oscila con su frecuencia de resonancia ( $f_R$ ) para así conseguir la máxima amplitud de oscilación.

La interacción entre la punta y la muestra debido a fuerzas de largo alcance, como la de Van der Waals, modifican la frecuencia de oscilación.

- Modo de contacto intermitente o *tapping*: el *cantilever* oscila a una frecuencia próxima a su  $f_R$ , provocando el contacto intermitente de la punta con la superficie de la muestra. La topografía se refleja como variaciones en la amplitud de oscilación.

Uno de los parámetros más utilizados en la caracterización de las superficies es la rugosidad cuadrática media (*root mean square* - rms), que equivale al promedio de las desviaciones cuadráticas entre todas las alturas ( $z_i$ ) registradas un área formada por  $n$  puntos, y la altura media ( $\bar{z}$ ) de todas ellas :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} \quad (2.26)$$

La mayor parte de las imágenes de AFM han sido realizadas en un AFM multimodo Veeco Nanoscope MMAFM-2, en el ISOM. En alguno de los casos, se ha empleado un AFM de la casa Nanotec del Grupo de Ciencia de Superficies de la UCM. El análisis de las imágenes se ha llevado a cabo con el software WSxM 5.0 [107] y el software Nanoscope 5.31r1.

#### 2.2.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización estructural de las muestras se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X (*X Ray Diffraction* - XRD). Ésta es una técnica no destructiva que se basa en la interacción de la radiación electromagnética con los electrones de los átomos de una red. Cuando esta red cuenta con un orden de largo alcance, y la longitud de onda de la radiación es del orden de la distancia entre planos atómicos (rayos X), se produce el fenómeno de difracción. Según éste, determinadas direcciones del espacio presentarán máximos (interferencia constructiva) y mínimos (interferencia destructiva) de intensidad de la radiación electromagnética. La interacción constructiva se produce cuando la dife-

rencia entre los caminos ópticos de los rayos difractados cumple la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta_{hkl} \quad (2.27)$$

donde  $n$  un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda empleada,  $d_{hkl}$  la distancia entre planos de la familia  $\{hkl\}$  y  $\theta_{hkl}$  el ángulo que forma la radiación incidente con la familia de planos  $\{hkl\}$  (ángulo de Bragg). De este modo, es posible determinar distancias interplanares de una forma no destructiva, pudiendo identificar la fase o fases cristalinas presentes en la muestra.

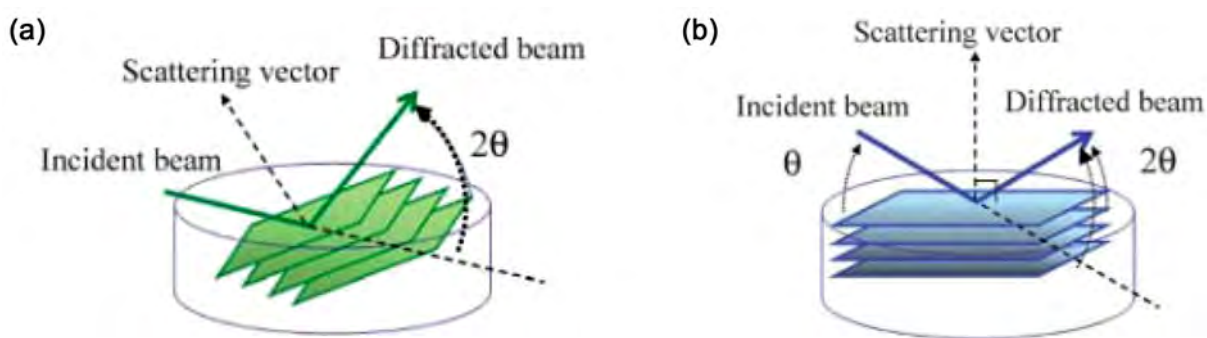
#### 2.2.2.2.1. Análisis de fases en películas delgadas

Para determinar las fases cristalinas presentes en una película, normalmente se realizan medidas fuera del plano (*out-of-plane measurements*). En el caso de películas delgadas, dependiendo de su cristalinidad, pueden emplearse dos configuraciones:

- Incidencia rasante (*Grazing Incidence X Ray Diffraction* - GIXRD): esta configuración se empleará en el caso de películas delgadas policristalinas con poca o ninguna orientación preferente. Este tipo de medidas se denominan asimétricas, pues aportan información de los planos cristalinos que están inclinados con respecto a la superficie (Figura 2.15.a). El objetivo de esta configuración es aumentar el volumen de película en el que inciden los rayos X, para así aumentar la señal difractada. Además, si la capa está depositada sobre un sustrato monocristalino, esta configuración evita que se detecten las reflexiones de éste, que fácilmente pueden ocultar las de la capa. Los patrones de difracción realizados en esta configuración se han realizado manteniendo el ángulo de incidencia ( $\omega$ ) en un valor constante dentro del rango ( $0,3^\circ$ -  $1^\circ$ ), y barriendo con el detector el ángulo  $2\theta$  entre  $20^\circ$ -  $100^\circ$ . Cuando las medidas asimétricas no presentan apenas reflexiones, esto puede indicar la presencia de una orientación preferente paralela a la superficie del sustrato y, por tanto, la identificación de fases deberá llevarse a cabo mediante medidas simétricas [108].
- Configuración Bragg-Brentano o  $\theta/2\theta$ : en esta configuración se realizan medidas simétricas en las que se obtiene información de los planos cristalinos paralelos a



la superficie de la muestra (Figura 2.15.b). Este tipo de medidas se realizarán en el caso de películas delgadas texturadas, es decir, que presenten una orientación preferente paralela a su superficie. El ángulo de incidencia, en este caso, es igual al ángulo de difracción ( $\theta$ ), medidos respecto a la normal a la superficie de la muestra. En esta configuración, el haz de rayos X puede penetrar en la muestra varias decenas de micras, irradiando el sustrato en el caso de películas delgadas. En el caso de sustratos monocristalinos, es preciso evitar las reflexiones asociadas a sus planos cristalinos para que no oculten las reflexiones de la capa. Para ello se introduce un *offset* de menos de  $1^\circ$  entre el ángulo de incidencia y el difractado ( $\omega = \theta - \theta_{offset}$ ). De este modo se garantiza que los planos del sustrato no cumplan la condición de Bragg en ningún momento.



**Figura 2.15: Representación del haz incidente y difractado en medidas de XRD (a) asimétricas (medidas  $\omega/2\theta$ ) y (b) simétricas (medidas  $\theta/2\theta$ ) [109].**

#### 2.2.2.2.2. Análisis de la calidad cristalina

Como se ha visto en el punto anterior, si una película presenta una orientación preferente, el patrón de difracción  $\theta/2\theta$  presentará únicamente determinadas reflexiones ( $hkl$ ) asociadas con los planos cristalográficos paralelos a la superficie. De esta forma, es posible determinar el eje de orientación o crecimiento de la película (normal a dichos planos).

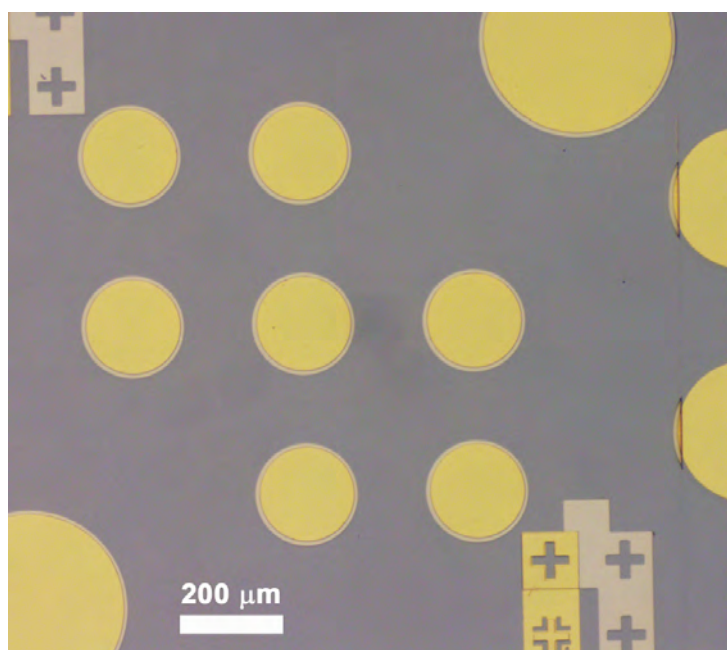
Sin embargo, la colocación de los cristales con respecto al sustrato determina la calidad cristalina de la película, ya que un mayor desorden de éstos implica mayor densidad de defectos extensos (como fronteras de grano). Para obtener este tipo de información se recurre a dos tipos de medidas de XRD fundamentales [109]:

- Curvas *rocking* ( $\omega/2\theta$ ): este tipo de medidas fuera del plano (*out-of-plane*) aporta información sobre el grado de orientación preferente de la película que es paralela a la superficie del sustrato. Es decir, refleja la distribución de inclinaciones entre los granos cristalinos y el plano del sustrato. Por tanto, la anchura a mitad de altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) de esta curva, indicará la inclinación promedio entre los granos cristalinos de la película y la orientación del sustrato. Para realizar esta medida, se fijan el ángulo de incidencia y el de difracción a los valores  $\theta_{hkl}/2\theta_{hkl}$  de la reflexión de la textura y se realiza un barrido en  $\omega$  de unos pocos grados ( $\approx 5^\circ$ -  $10^\circ$ ).
- Medidas azimutales (*phi scans*): este tipo de medidas dentro del plano (*in-plane*) aporta información sobre la orientación de los planos cristalinos con respecto al plano del sustrato, pudiendo determinar qué direcciones cristalográficas de la capa y del sustrato son paralelas entre sí. Para realizar estas medidas, hay que fijar el ángulo de incidencia y difracción para una reflexión asimétrica  $\theta_{hkl}/2\theta_{hkl}$ , es decir, que no sea paralela a la superficie, y rotar la muestra en torno a su eje azimutal ( $\phi$ ). Este barrido permite explorar la textura de la capa dentro del plano. Si el número de picos obtenidos para la reflexión asimétrica está de acuerdo con su simetría, la capa es epitaxial dentro del plano, es decir, sólo tiene una posible orientación con respecto al sustrato. En cambio, si el número de picos observados es mayor, entonces la capa presenta mosaicidad, es decir, sus cristales han rotado y se colocan en varias posiciones dentro del plano. Igual que en el caso de las *rocking*, la FWHM de los picos representa el giro promedio entre cristales.

Los patrones de difracción mostrados en esta tesis doctoral han sido realizados en el ISOM en un difractómetro Philips X'Pert Pro MPD con goniómetro de cuatro círculos ( $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\chi$  y  $\psi$ ) y motores x, y, z, empleando radiación Cu-K $_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,154$  nm).

### 2.2.3. Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de las muestras se ha llevado a cabo mediante medidas corriente-voltaje (curvas I-V) y medidas de capacidad-voltaje (curvas C-V). En concreto se ha caracterizado la intercara Bi/GaAs, determinando la altura de la barrera Schottky. Para realizar estas medidas ha sido necesario fabricar diodos circulares de  $200\ \mu\text{m}$  de diámetro mediante el ataque fotoquímico de las películas de Bi. Dado el bajo espesor de las capas, se ha evaporado térmicamente una capa de 20 nm de Ti y una segunda capa de 300 nm de Au sobre los diodos para aumentar su estabilidad [110].



**Figura 2.16:** Imagen de microscopía óptica de diodos realizados sobre una película de Bi electrodepositada sobre n-GaAs y sobre los que se ha evaporado 20 nm Cr/300 nm Au.

#### 2.2.3.1. Medidas de Capacidad-Voltaje

La capacidad de una unión Schottky polarizada en inversa está relacionada con la carga contenida en su z. c. e. y con la anchura de ésta. Ambos parámetros se relacionan con el potencial aplicado de manera similar al caso de un condensador plano-paralelo: cuando el potencial aumenta, la carga contenida aumenta. Mientras que en el caso de un condensador su anchura no varía sino que lo hace su densidad de carga volumétrica, en

el caso de una unión Schottky el aumento de voltaje implica un aumento de la anchura de la z. c. e. y, por tanto, un aumento de la cantidad de carga contenida en ella (Figura 2.17.a).

La capacidad por unidad de área (A) de la unión está relacionada con la anchura ( $x_d$ ) a través de la relación 2.28, donde  $\epsilon$  es la permitividad relativa del semiconductor (13,1 para el caso del GaAs),  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ).

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{x_d} \quad (2.28)$$

Por otro lado, la capacidad por unidad de área está relacionada con la cantidad de carga almacenada en la z. c. e. a través de la ecuación 2.29 (Figura 2.17.b).

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon\epsilon_0 q N_D^+}{2}^{\frac{1}{2}} \cdot \left( V_r + \phi_{fb} - \frac{k_B T}{q} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.29)$$

donde  $N_D^+$  es la densidad de impurezas ionizadas del semiconductor,  $V_r$  es el potencial aplicado en polarización inversa y  $\phi_{fb}$  es el potencial de bandas planas.

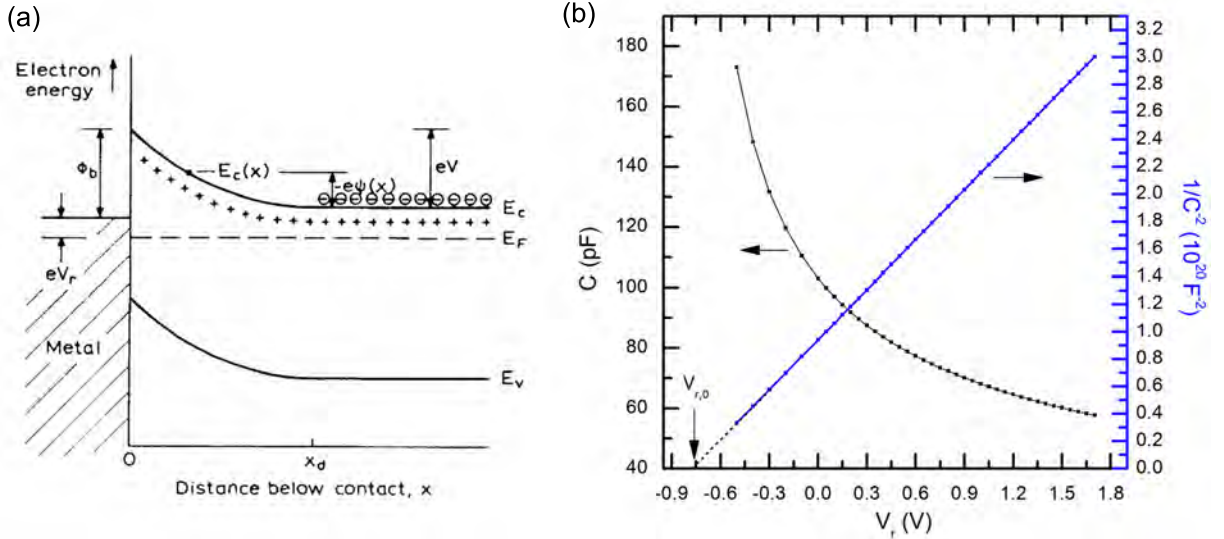


Figura 2.17: (a) Esquema de la estructura de bandas de una unión Schottky polarizada en inversa [111]. (b) Curvas C-V y  $C^{-2}$ -V esperadas para una unión Schottky ideal con un potencial de bandas planas  $\phi_{fb} = -0.8 \text{ V}$  y una concentración de electrones  $n = 9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Por tanto, el nivel de impurezas ionizadas  $y$ , a su vez el de portadores ( $n = N_D^+$ ), puede obtenerse a partir de la inversa de la pendiente de la recta obtenida al representar  $(A/C)^2$  frente a  $V$  (Figura 2.17.b):

$$N_D^+ = \frac{-2}{q} \cdot \frac{d(A/C)^2}{dV} \quad (2.30)$$

Por tanto, midiendo la capacidad de la unión para distintos valores de potencial aplicado, es posible obtener el perfil de concentración de portadores en el semiconductor, ya que  $n = N_D^+(x_d)$ , y ver si éste es uniforme o no [111].

Por otro lado, la intersección de la recta  $(C/A)^{-2}$  en el eje de voltaje ( $V_{r,0}$ ) proporciona una medida del potencial de bandas planas de la unión:

$$\phi_{fb} = -V_{r,0} + \frac{k_B T}{q} \quad (2.31)$$

Y, por tanto, una medida de la altura de la barrera Schottky ( $\phi_B$ ):

$$\phi_B = \phi_{fb} + (E_C - E_F) \quad (2.32)$$

Las medidas de capacidad-voltaje se han realizado con un capacímetro LRC Hewlett Packard 4284A. Se ha realizado un barrido de potencial entre 0 y 1 V en polarización inversa, y se ha superpuesto una señal ac de amplitud 50 mV y frecuencia 1 MHz.

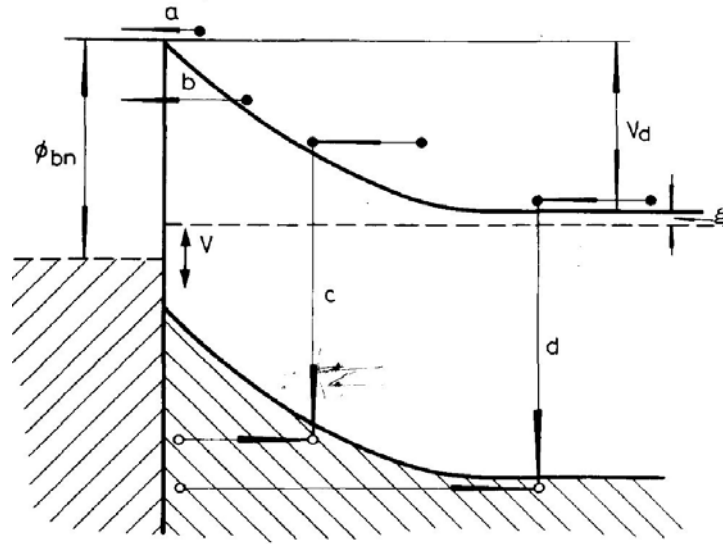
### 2.2.3.2. Medidas de Corriente-Voltaje

En la Figura 2.18 se representan los diversos caminos por los que la corriente puede transportarse a través de una unión metal-semiconductor:

- (a) emisión de electrones del semiconductor al metal sobrepasando el punto más alto de la barrera
- (b) efecto túnel

(c) recombinación en la zona de carga espacial

(d) recombinación en la zona neutra del semiconductor



**Figura 2.18: Procesos de transporte en una barrera Schottky polarizada en directa [112].**

En el caso de una unión ideal (altura de barrera y anchura de la z.c.e. grandes, sin defectos en la intercara), el mecanismo (a) es dominante en el transporte de la corriente y la teoría que lo describe se denomina emisión termoiónica (*Thermionic Emission* - TE) [60,112].

En el caso de semiconductores degenerados o próximos a la degeneración, la unión Schottky no se comporta como ideal dado que el mecanismo (b) aumenta su contribución, llegando incluso a ser dominante. En este caso el transporte a través de la barrera se describe mediante la teoría de emisión termoiónica y de efecto campo (*Thermionic Field Emission* - TFE) o la teoría de emisión de efecto campo (*Field Emission* - FE), respectivamente. En el caso de sustratos de n-GaAs, la transición desde el régimen TE al régimen TFE ocurre para una concentración de portadores superior a  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 300 K [112].

Padovani y Stratton [113] derivaron las expresiones de las características de corriente-voltaje para el caso de TFE y FE. En esta tesis doctoral, las medidas I-V han sido realizadas a 300 K, por lo que deberá emplearse únicamente la teoría de TFE [112]. En

este caso, la corriente puede expresarse como:

$$j = j_s \exp \frac{E}{E_0} \quad (2.33)$$

donde  $E$  es el potencial aplicado a la unión en polarización directa y  $j_s$  la corriente de saturación. La energía  $E_0$  viene dada por:

$$E_0 = E_{00} \cdot \coth \frac{E_{00}}{kT} \quad (2.34)$$

donde  $E_{00}$  es una energía relacionada con características del semiconductor como su concentración de portadores ( $n$ ), su masa efectiva ( $m^*$ ) y su permitividad ( $\epsilon$ ).

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \left( \frac{n}{m^*} \right)^{1/2} \quad (2.35)$$

La constante  $q$  es la carga del electrón y  $h$  es la constante de Plank.

La corriente de saturación tiene la siguiente expresión:

$$j_s = \frac{AT^2 \pi^{1/2} E_{00}^{1/2} (E_B - E + \eta)^{1/2}}{kT \cosh(E_{00}/kT)} \cdot \exp \left( \frac{\eta}{kT} - \frac{E_B + \eta}{E_0} \right) \quad (2.36)$$

donde  $A$  es la constante de Richardson,  $E_B$  es la energía potencial del punto más alto de la barrera ( $E_B = q\phi_B$ ) y  $\eta$  es la energía del nivel de Fermi, ambos medidos con respecto del fondo de la BC. La constante de Richardson está relacionada con la masa efectiva del semiconductor de la forma:

$$A = \frac{4\pi m^* q k^2}{h^3} \quad (2.37)$$

En el caso del GaAs,  $A = 8 \cdot 10^4 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}$  [60].

Las medidas I-V se han realizado en vacío, a 300 K, en condiciones de oscuridad. Se ha empleado un analizador de parámetros de semiconductores Hewlett Packard 4545, en una estación de puntas Janis (modelo CCR10-1).

## Capítulo 3

# Bloqueo de los electrodos de n-GaAs por hidrógeno adsorbido

El estudio de transporte en estructuras bidimensionales (2D) de Bi requiere disponer de películas de alta calidad cristalina, que se encuentren aisladas eléctricamente del sustrato a fin de evitar fugas de corriente durante las medidas de transporte. Para ello es necesario emplear sustratos semiconductores que garanticen la existencia de una barrera Schottky en la intercara película/sustrato con una altura y una anchura suficientemente grandes como para evitar que los electrones puedan sobrepasarla por emisión termoiónica y/o atravesarla por efecto túnel. La electrodeposición es una de las técnicas más adecuadas para este propósito, ya que permite la síntesis de películas de Bi, de alta calidad cristalina y distintos espesores, sobre sustratos de n-GaAs que dan lugar a diodos tipo Schottky [40, 41, 43, 81, 88]. Además, como se ha comentado previamente, los diodos Schottky fabricados por electrodeposición normalmente presentan mejores características que los fabricados por técnicas de vacío ya que la unión de ambos materiales se forma “en frío”, evitándose así el daño de la superficie del sustrato y la interdifusión [52, 53]. Por tanto, el carácter rectificante de la unión Bi/GaAs junto con la alta calidad de las capas de Bi, permitiría realizar medidas de transporte en ellas en busca de efectos de tamaño, tanto clásicos como cuánticos. No obstante, apenas se encuentran estudios acerca de este tipo de medidas en la literatura [114]. Esta ausencia podría estar relacionada con una baja calidad de la



intercara Bi/GaAs, no suficientemente alta como para evitar fugas de corriente.

Por otro lado, algunos autores han obtenido películas delgadas porosas de distintos metales mediante electrodeposición sobre sustratos de n-GaAs [40,44,56,86]. Es llamativo que en estos casos, los iones a reducir (Au, Ag y Bi) tienen potenciales de reducción más positivos que el del hidrógeno, lo que debería garantizar un crecimiento de buena calidad ya que es posible evitar la reacción de evolución de hidrógeno durante el crecimiento de la capa metálica. La porosidad de estas películas les atribuye una baja calidad cristalina y una distribución no homogénea de la altura de la barrera a lo largo de la intercara, debido a la alta densidad de fronteras de grano. Esto dificultaría la observación de efectos de tamaño en las propiedades de transporte del Bi. A pesar del interés que supone realizar este tipo de medidas y el interés de las uniones Schottky en la electrónica, no se han encontrado estudios en la literatura que intenten indagar sobre el origen de este mal crecimiento.

En este capítulo se estudia la electrodeposición de películas delgadas de Bi (50 nm) sobre sustratos de n-GaAs en condiciones de oscuridad y temperatura ambiente, centrándonos en la orientación (111)B. Se presenta una serie de evidencias experimentales que demuestran la existencia de un bloqueo de la superficie del n-GaAs cuando se encuentra inmersa en electrolitos acuosos ácidos. Todas las evidencias apuntan a que este bloqueo se debe a la presencia de una capa de hidrógeno adsorbido ( $H_{ads}$ ) sobre la superficie del electrodo como resultado de la interacción entre el n-GaAs y el electrolito. Este bloqueo dificulta la nucleación de las películas delgadas de Bi, dando lugar a películas porosas y policristalinas [44], por lo que podría ser la causa de la ausencia en la literatura de medidas de transporte en este tipo de películas.

### 3.1. Caracterización estructural y morfológica de las películas de Bi

Para estudiar la influencia del potencial de crecimiento en la calidad estructural y morfológica de las capas de Bi, se han sintetizado películas de 50 nm de espesor nominal a

tres potenciales continuos diferentes (-0,2 V, -0,3 V y -0,5 V) en condiciones de oscuridad y a 300 K, empleando el electrolito de crecimiento descrito en el capítulo 2. Se han empleado sustratos de n-GaAs altamente dopados, con una concentración de portadores  $n = (0.7 - 1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , porque se pensó que una alta densidad de electrones facilitaría el proceso de reducción de los iones de Bi sobre el sustrato semiconductor al disminuir la resistividad de éste.

Previamente al crecimiento, los sustratos fueron sometidos al pretratamiento 1 detallado en el capítulo 2, para eliminar el óxido nativo de su superficie y dejar una superficie rica en As y de baja rugosidad (Figura 3.1.a). Por otro lado, se comprobó que la superficie del GaAs fuese estable en el electrolito de  $\text{BiO}^+$  manteniéndola sumergida en éste durante 400 s en condiciones de oscuridad y a 300 K. En la Figura 3.1.b se puede observar que la superficie apenas sufre modificaciones.

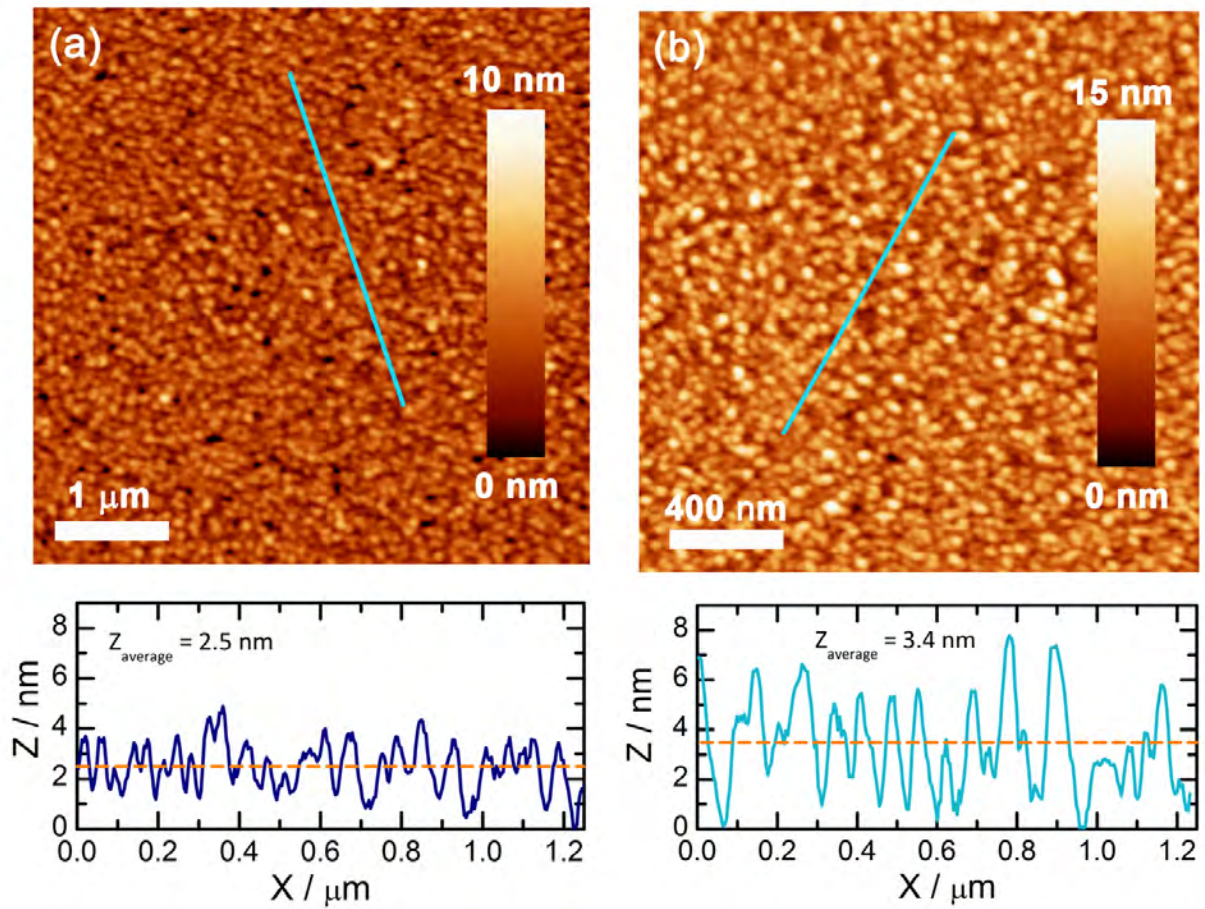
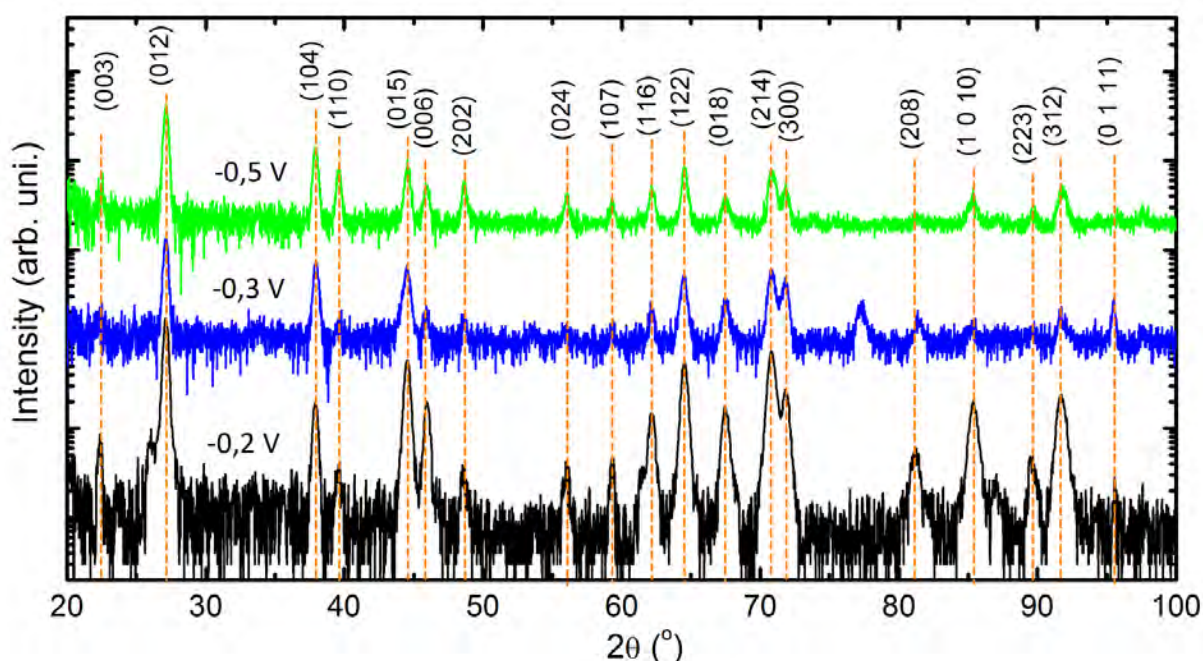


Figura 3.1: Imágenes de AFM de la superficie de n-GaAs(111)B a) tras realizar el pretratamiento 1 y b) tras sumergirlo durante 400 s en la disolución de  $\text{BiO}^+$ .

Las películas de Bi fueron caracterizadas estructuralmente mediante GIXRD debido a su bajo espesor (50 nm). Las reflexiones de Bragg observadas en los patrones de difracción indican que las capas crecen en la fase romboédrica del Bi metálico (R-3m (166)). No se observan picos asociados a óxidos de Bi, As y/o Ga o picos asociados a aleaciones de Bi con As y/o Ga. El gran número de reflexiones obtenidas indica que las películas de Bi electrodepositadas a los tres potenciales son policristalinas sin una textura aparente (Figura 3.2). Este resultado contrasta con algunos estudios presentes en la literatura en los que se han obtenido películas de Bi de alta calidad cristalina sobre sustratos de n-GaAs, tanto en la orientación (111)B como en otras [16,41,43,88].



**Figura 3.2:** Patrones de GIXRD de películas de Bi de 50 nm crecidas sobre n-GaAs(111)B ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) a un potencial de crecimiento de a) -0,2 V, b) -0,3 V and c) -0,5 V. Las líneas discontinuas indican la posición de las reflexiones de Bragg del Bi (tabla ICDD 00-044-1246) coincidentes con picos observados en el patrón de difracción experimental.

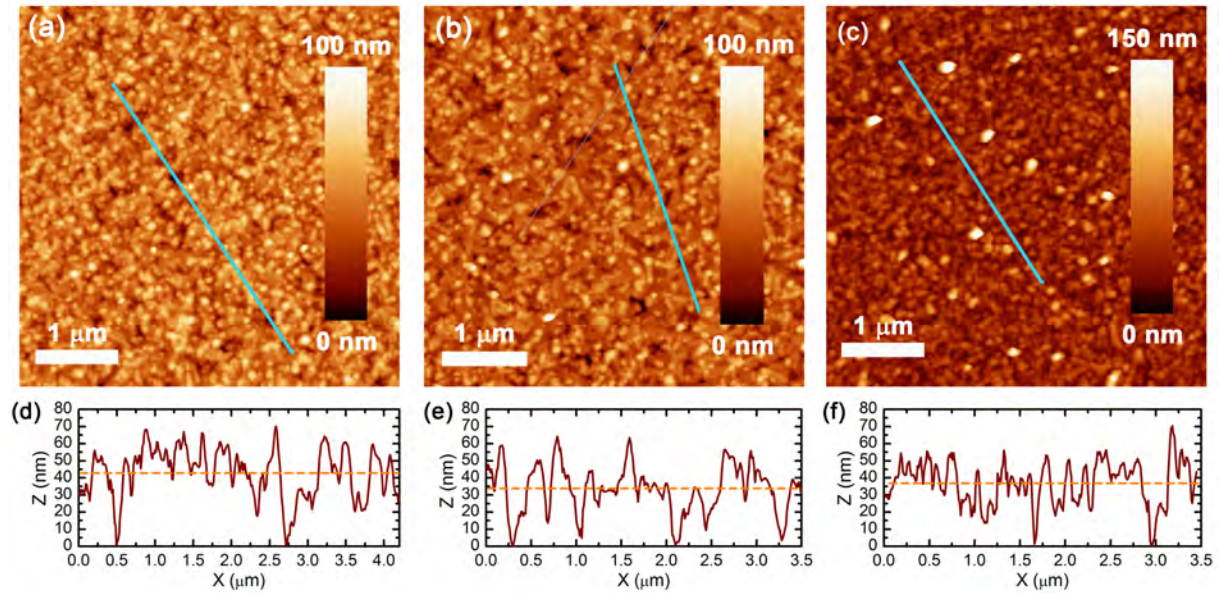
Al estudiar la morfología de las películas mediante AFM (Figura 3.3) se observa que todas ellas presentan un crecimiento de tipo tridimensional (mecanismo Volmer-Weber) como es frecuente en la electrodeposición de películas metálicas sobre electrodos semiconductores [53]. Todas las películas son muy rugosas ( $\text{rms} > 10 \text{ nm}$ ) y presentan islas pequeñas con baja coalescencia (Tabla 3.1). A medida que aumenta el potencial de cre-



cimiento, la altura pico-pico aumenta y la distribución en alturas se ensancha, hecho esperable de un crecimiento tridimensional ya que, a medida que el potencial aumenta, la velocidad de la reacción de reducción también crece dejando menos tiempo a los adátomos para difundir por la superficie del sustrato y encontrar posiciones energéticamente favorables. Lo más llamativo de estas imágenes es la baja compactación de todas las películas, encontrándose incluso zonas con una profundidad igual o próxima al espesor de las capas. Estas zonas indican la existencia de regiones del sustrato que no se han cubierto bien y donde el crecimiento ha estado posiblemente bloqueado.

Potencial de crecimiento (V)	Rugosidad rms (nm)	Tamaño de isla (nm)	Altura islas (nm)	Valor pico-pico (nm)
-0,2	11,6	145-180	20-80	100
-0,3	11,3	100-225	40-120	127
-0,5	15,2	120-150	60-170	268

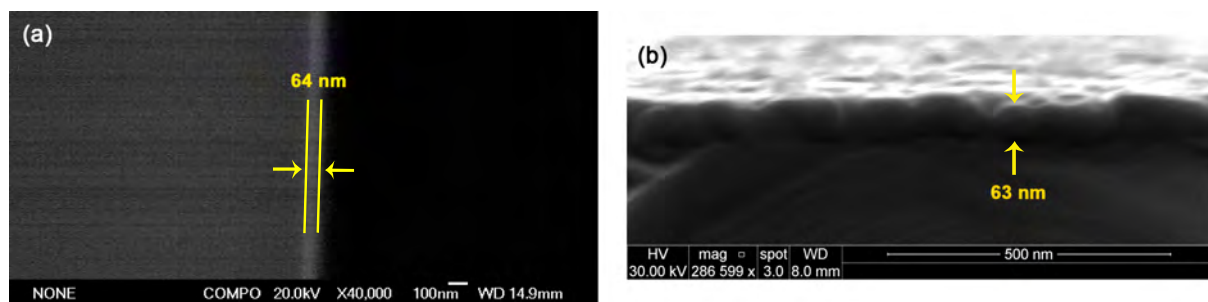
**Tabla 3.1:** Parámetros característicos de la morfología de las películas de Bi crecidas a distintos potenciales y mostradas en la Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Imágenes de AFM de películas delgadas de Bi de 50 nm electrodepositadas sobre n-GaAs(111)B ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) a a) -0,2 V, b) -0,3 V y c) -0,5 V. d), e) y f) son perfiles de profundidad realizados en las líneas indicadas.

Para intentar visualizar más claramente estas zonas del sustrato sin cubrir, se han realizado imágenes de la sección transversal de la película electrodepositada a -0,2 V mediante

microscopía electrónica de barrido (Figura 3.4). Para ello, la película ha sido fracturada en dos trozos siguiendo un plano (110) del sustrato. A pesar de poder diferenciar la película de Bi del sustrato de GaAs mediante electrones retrodispersados (Figura 3.4.a), las imágenes obtenidas a partir de electrones secundarios son de baja calidad (Figura 3.4.b). Por un lado, la imagen presenta importantes efectos de carga y, por otro lado, el fuerte enlace entre los átomos de Bi y los átomos del sustrato hacen difícil diferenciar la intercara Bi/GaAs. A pesar de ello, se aprecia que las islas tienen una morfología aproximadamente esférica (lo que se corresponde con lo observado mediante AFM) y con alturas próximas a los 50 nm. En algunos casos, se observan espacios, aparentemente vacíos, entre las islas de Bi, lo que podría corresponderse con las zonas del sustrato sin cubrir observadas con AFM.



**Figura 3.4: (a) Imagen de electrones retrodispersados realizada con un microscopio de efecto campo JEOL JSM 6335F. (b) Imagen de electrones secundarios realizada con un microscopio electrónico de barrido FEI INSPECT F50.**

El hecho de que el sustrato no esté completamente cubierto para ninguno de los tres potenciales empleados, así como la policristalinidad de todas las películas, plantea la posibilidad de que la nucleación de éstas haya estado dificultada por algún motivo. A continuación, se muestra una serie de experimentos que tienen como objetivo indagar sobre el origen de estas zonas del sustrato sin cubrir y comprobar si existe relación entre ellas y la baja calidad cristalina y morfológica de las capas de Bi obtenidas.

## 3.2. Caracterización electroquímica del sistema $\text{BiO}^+/\text{n-GaAs}$

Para intentar dilucidar la causa de la porosidad de las capas de Bi obtenidas se han realizado CVs de varios ciclos sobre n-GaAs(111)B en la disolución de  $\text{BiO}^+$ , a una velocidad de barrido de 10 mV/s, en condiciones de oscuridad y a 300 K (Figura 3.5). Todos los ciclos realizan el mismo barrido, comenzando en el OCP ( $\approx 100$  mV) y dirigiéndose primero hacia potenciales negativos hasta un potencial de retorno  $E_1 = -0,6$  V. En este punto se invierte el barrido para ir hacia potenciales positivos hasta un segundo potencial de retorno  $E_2 = 0,6$  V. Por último, se invierte de nuevo el barrido para finalizar el ciclo en el OCP inicial.

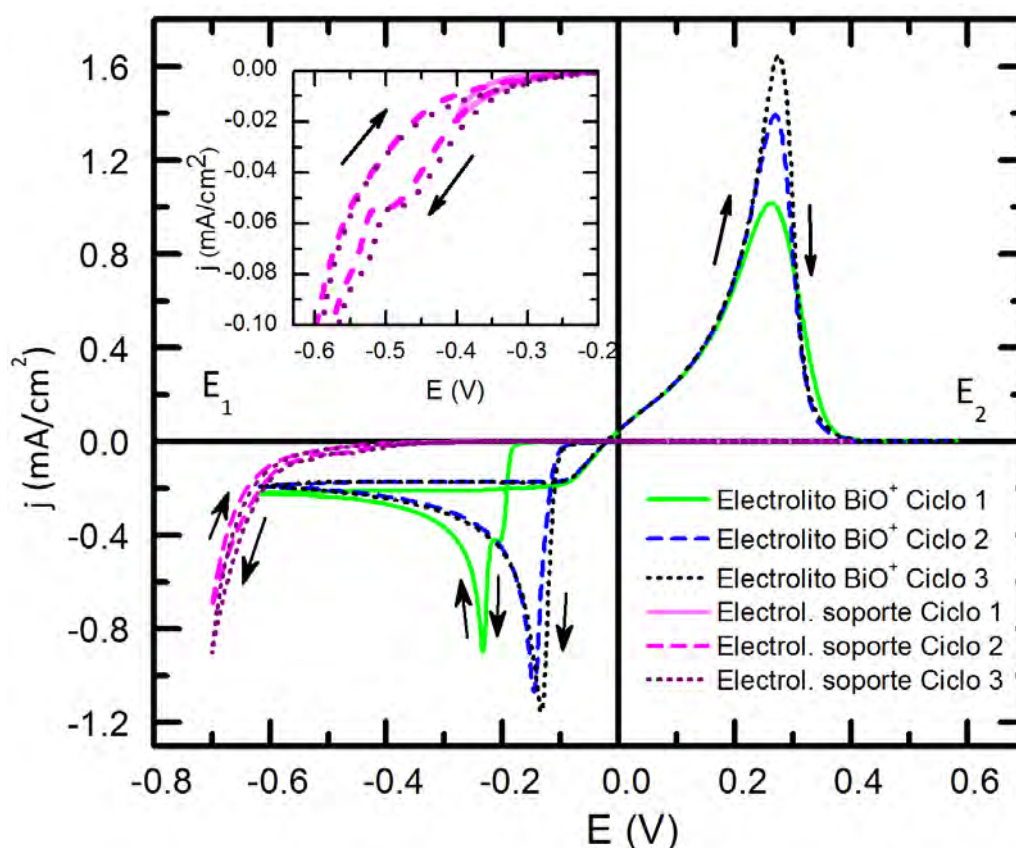


Figura 3.5: CVs realizadas sobre n-GaAs(111)B en el electrolito de  $\text{BiO}^+$  y en el electrolito soporte (1 M  $\text{HClO}_4$ ) a una velocidad de barrido de 10 mV/s. El gráfico interior es una ampliación de la CV realizada en el electrolito soporte para observar más claramente el pico de reducción de los protones.

En esta CV se observa un desplazamiento significativo entre los picos de reducción del primer ciclo y de los ciclos sucesivos. Dicho desplazamiento es tal que el *onset potential* en el primer ciclo es siempre más negativo ( $\approx -185$  mV) que en los ciclos sucesivos ( $\approx -110$  mV). Sin embargo, los picos anódicos se encuentran siempre en el mismo rango de potenciales, indicando que el proceso de disolución es el mismo en los tres ciclos. A pesar de ello, a medida que se realizan barridos, el área de los picos catódicos y anódicos aumenta, indicando que la cantidad de Bi depositada aumenta con el número de ciclos.

Un desplazamiento de este tipo, que afecta únicamente a la fase catódica del primer ciclo de la CV, indica un cambio en la estructura de la SEI o en el proceso de reducción. Podemos descartar una alteración del electrolito, ya que no aparecen nuevos picos en los ciclos sucesivos y, además, éstos tienen la misma geometría.

### 3.3. Posibles causas del desplazamiento entre ciclos

A continuación, se exponen una serie de experimentos para investigar la causa del desplazamiento entre los ciclos de las CVs (Figura 3.5).

#### 3.3.1. Alteración química de la superficie

En un primer lugar, se barajó la posibilidad de una alteración química de la superficie del GaAs provocada por el electrolito, que diese lugar a la formación de una capa aislante que tuviese un efecto bloqueante en la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$ . Observando el diagrama de Pourbaix del GaAs (Figura 3.6) [79], puede observarse que, según nuestro OCP ( $\approx 300$  mV vs. NHE) y nuestro pH ( $\approx 0, 1$ ), la superficie del GaAs se encontraría en equilibrio electroquímico con iones de  $\text{Ga}^{+3}$  y  $\text{HAsO}_2$ . Los primeros difundirían hacia el volumen del electrolito, alejándose de la superficie del electodo, mientras que la segunda especie podría permanecer adsorbida en la superficie.

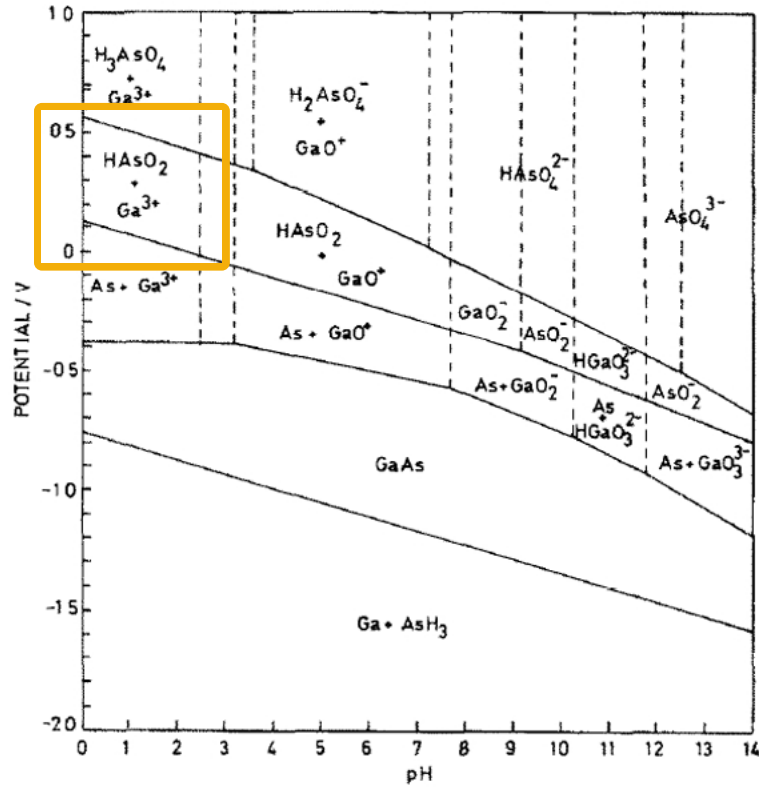
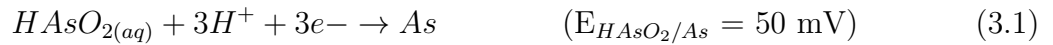


Figura 3.6: Diagrama de Pourbaix del GaAs en medios acuosos [79]

De acuerdo con esto, el desplazamiento entre ciclos en la Figura 3.5 podría deberse a una obstrucción de la superficie de GaAs por  $\text{HAsO}_2$ , compuesto que debería reducirse primero a As (reacción 3.1) [89] para que los iones de  $\text{BiO}^+$  pudieran reducirse sobre el GaAs.



Sin embargo, si esto fuese así ocurrirían dos cosas. En primer lugar, la superficie de GaAs debería volver a alterarse químicamente al entrar en contacto de nuevo con el electrolito durante la parte anódica de la CV (una vez disuelto todo el Bi depositado en la fase catódica). De este modo, la superficie de GaAs al comienzo del segundo ciclo se encontraría en la misma situación que al comienzo de la CV y no habría desplazamiento alguno entre ciclos. Por otro lado, la reacción 3.1 debería observarse a través de un pico de reducción, dado que implicaría la transferencia de aproximadamente  $22 \cdot 10^{14}$  electrones  $\cdot \text{cm}^{-2}$  (la densidad superficial de átomos de As en GaAs(111)B es de  $7,22 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), cantidad detectable por el potenciostato empleado (resolución  $3 \cdot 10^5 \text{ nA}$ ). Sin embargo, si se realiza



una CV en el electrolito soporte ( $E_1 = -0,7$  V;  $E_2 = 0,4$  V) (Figura 3.5) sólo se ve la reducción de protones ( $\approx -300$  mV) y la reducción del agua ( $\approx -540$  mV) [76, 80, 115]. En esta CV no hay desplazamiento significativo entre ciclos, a excepción de uno ligero entre 4 y 10 mV (dependiendo del rango de potenciales barrido) que puede atribuirse a la variación de pH producida por la reducción de protones ocurrida durante los ciclos previos, tal y como predice la Ley de Nerst. La ausencia de otros picos de reducción en esta CV indica que la superficie del GaAs es estable en nuestro electrolito en el rango de potenciales estudiado. Por tanto, podemos concluir que el desplazamiento entre ciclos observado en la Figura 3.5 no es producto de un bloqueo del sustrato debido a una alteración química de su superficie provocada por el electrolito.

### 3.3.2. Disolución incompleta del Bi previamente depositado

En segundo lugar se consideró que el desplazamiento entre ciclos podría deberse a la presencia de trazas de Bi en la superficie del sustrato debida a una incompleta disolución durante la fase anódica de los ciclos, lo que facilitaría la nucleación del Bi en ciclos sucesivos [116, 117]. De ser así, el *onset potential* del primer ciclo ( $\approx -185$  mV) se correspondería con la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre el n-GaAs mientras que el *onset potential* de los ciclos sucesivos ( $\approx -110$  mV) se correspondería con la reducción de iones  $\text{BiO}^+$  sobre trazas de Bi metálico.

Para comprobar esta suposición se realizó una CV de varios ciclos, cada uno con distintos potenciales de retorno, de los que se muestran dos en la Figura 3.7. El primer ciclo (no mostrado) se realizó de manera idéntica a los ciclos de la Figura 3.5 ( $E_1 = -0,6$  V,  $E_2 = 0,6$  V). A continuación se realizó un segundo ciclo (línea negra discontinua, Figura 3.7) con un potencial catódico de retorno menor ( $E_1 = -0,3$  V), para disminuir el desplazamiento debido a la variación de pH, y con un potencial anódico de retorno también menor ( $E_2 = 0,15$  V), para garantizar la presencia de una capa de Bi metálico sobre el sustrato al comienzo del tercer ciclo. Dicho tercer ciclo (línea azul continua, Figura 3.7) se ha llevado a cabo con los mismos potenciales de retorno que el segundo ciclo.

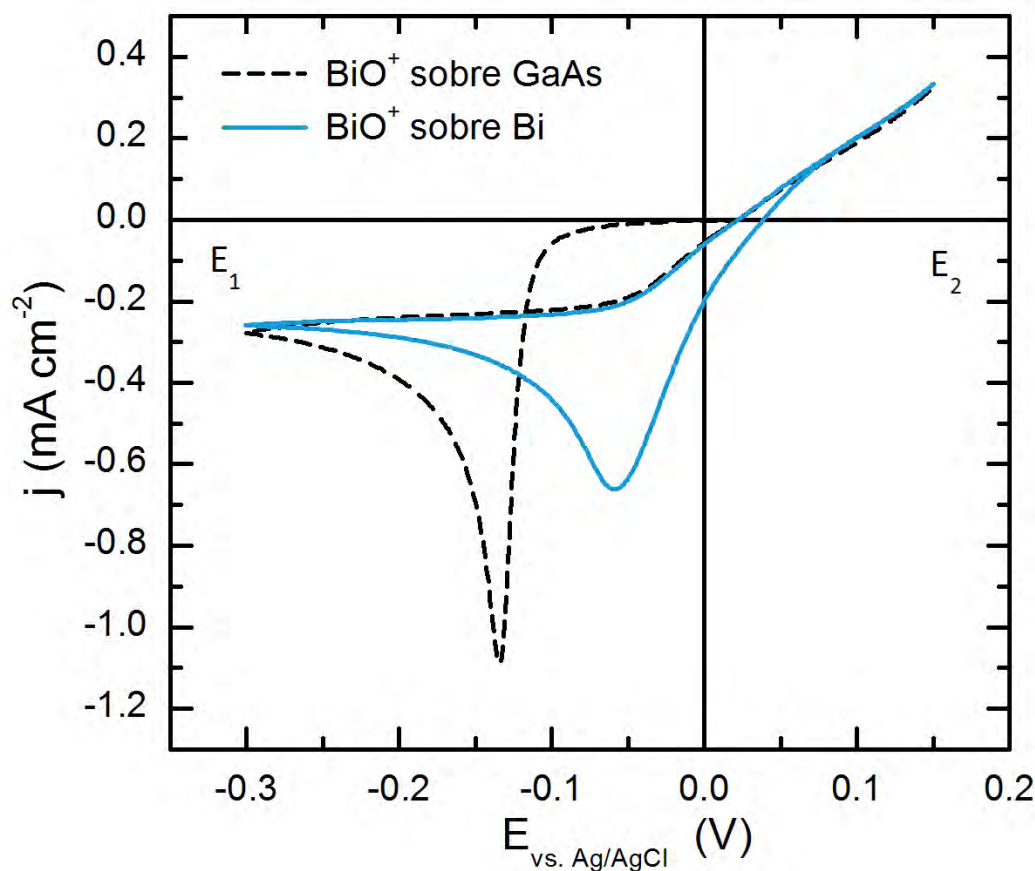


Figura 3.7: CV realizada sobre n-GaAs(111)B en la disolución de  $\text{BiO}^+$  a una velocidad de barrido de 10 mV/s donde se observa la diferencia entre el potencial de reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre el GaAs (curva negra discontinua) y sobre Bi metálico (curva azul continua).

Los ciclos segundo y tercero mostrados en la Figura 3.7, son claramente diferentes. Por un lado los *onset potentials* son distintos ( $E_{\text{onset}}^{(\text{ciclo2})} \approx -110 \text{ mV}$  y  $E_{\text{onset}}^{(\text{ciclo3})} \approx 28 \text{ mV}$ ), indicando distinta energías de formación de enlaces y, por tanto, enlaces distintos. Además, la forma de los picos es claramente diferente, lo que indica una cinética de reducción distinta y corrobora la idea de reacciones distintas. Dado que se ha garantizado que en el tercer ciclo los iones  $\text{BiO}^+$  se reduzcan sobre Bi metálico (curva azul continua), se puede concluir que en el segundo ciclo los iones  $\text{BiO}^+$  se reducen sobre el sustrato de GaAs (curva negra continua).

Teniendo en cuenta que el segundo ciclo de la CV mostrada en la Figura 3.7 es idéntico al segundo ciclo de la Figura 3.5, puede concluirse que el desplazamiento entre ciclos no se debe a la presencia de trazas de Bi sobre la superficie del GaAs debido a una disolución

incompleta del Bi electrodepositado durante la fase catódica. Para apoyar esta conclusión se han realizado imágenes de AFM de la superficie del n-GaAs después de realizar un ciclo y no se aprecian islas de Bi ni en la imagen de topografía ni en la de fase (Figura 3.8.a y b).

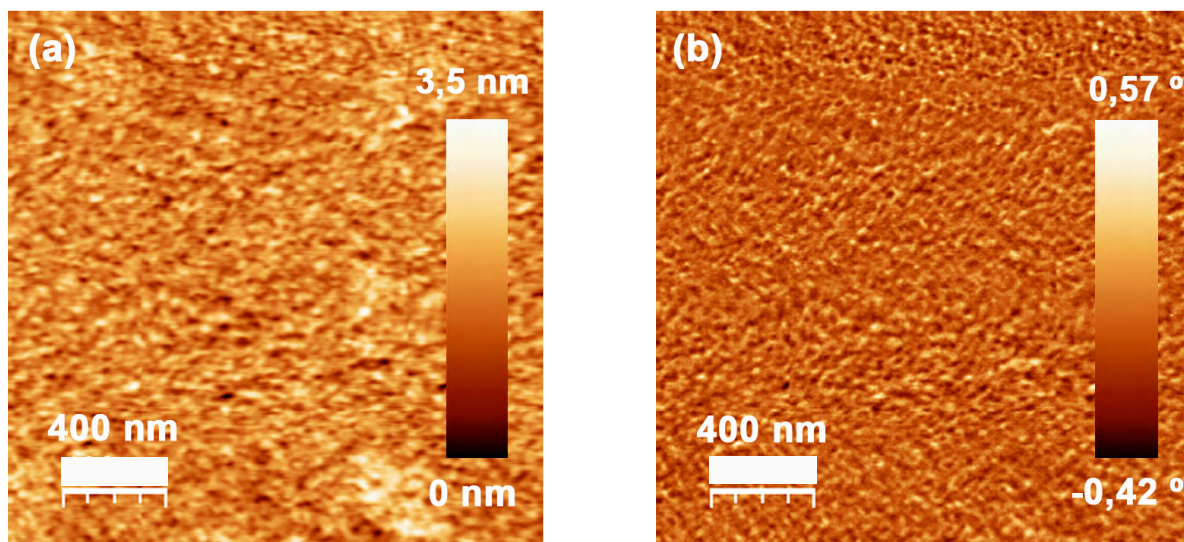


Figura 3.8: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de a) topografía y b) fase de un sustrato de GaAs(111)B tras realizar la CV mostrada en la Figura 3.7

### 3.3.3. Adsorción de especies en la superficie del n-GaAs

Por último, cabe pensar que el desplazamiento entre ciclos de la Figura 3.5 pueda deberse a un bloqueo en la superficie del sustrato por parte de especies químicas adsorbidas que dificulten la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre la superficie. Para estudiar esta posibilidad se ha realizado una CV de tres ciclos consecutivos (Figura 3.9), cada uno con un potencial catódico de retorno distinto ( $E_1^{\text{ciclo1}} = -0,15 \text{ mV}$ ,  $E_1^{\text{ciclo2}} = -0,2 \text{ mV}$  y  $E_1^{\text{ciclo3}} = -0,6 \text{ mV}$ ), ya que este tipo de CV suele revelar la presencia de especies adsorbidas [118]. Los potenciales anódicos de retorno también son distintos con el objetivo de garantizar una completa disolución del Bi previamente electrodepositado pero polarizando lo mínimo posible la estructura de la SEI (0,3 V para el ciclo 1, 0,45 V para el ciclo 2 y 0,6 V para el ciclo 3). El estudio de cada ciclo, así como la comparación entre ellos, permite extraer información muy interesante sobre el origen del desplazamiento entre ciclos.

- **Ciclo 1 (curva negra continua):** El primer ciclo presenta una ligera reducción con ausencia de histéresis ( $Q_- = -22,2 \mu\text{C}$ ) (ampliación de la Figura 3.9) que no lleva asociada equivalente anódico ( $Q_+ = 0,3 \mu\text{C}$ ). Esto indica que una especie presente en el electrolito se ha reducido durante la fase catódica pero no ha podido oxidarse durante la fase anódica. Esto ocurre cuando la especie reducida no ha formado enlace químico con la superficie del sustrato y la fisisorción no es suficientemente fuerte como para mantenerla adsorbida a ésta. Por tanto, la especie reducida difunde al volumen del electrolito, no siendo posible su oxidación durante la fase anódica. Este comportamiento es típico de las especies que, al reducirse, dan lugar a fases gaseosas (como los protones cuando se reducen a  $\text{H}_2$ ).
- **Ciclo 2 (curva azul discontinua):** A pesar de haberse realizado un primer ciclo, el segundo ciclo de la Figura 3.9 presenta el mismo *onset potential* que el primer ciclo de la CV mostrada en la Figura 3.5 ( $\approx -185 \text{ mV}$ ). Esto indica que aún hay especies adsorbidas en la superficie del sustrato al comienzo del segundo ciclo de la Figura 3.9. Este ciclo ya presenta histéresis en la fase catódica, así como equivalente anódico, lo que indica que se ha producido tanto la reducción de iones Bi como su posterior disolución.
- **Ciclo 3 (curva verde punteada):** El tercer ciclo, idéntico a los ciclos 2 y 3 de la CV realizada en la disolución de  $\text{BiO}^+$  mostrada en la Figura 3.5, presenta el correspondiente desplazamiento del *onset potential* ( $\approx -110 \text{ mV}$ ).

El análisis de esta CV indica que el desplazamiento entre ciclos muy bien podría deberse a la presencia de especies adsorbidas en la superficie del n-GaAs, que la bloquean e impiden el acercamiento y por tanto la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$ . Cuando se alcanza un potencial suficientemente negativo (próximo al potencial de retorno del ciclo 2,  $E_1 = -0,2 \text{ V}$ ), las especies comienzan a desorberse, el bloqueo desaparece y comienza la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$ . Esto explica el aumento de la eficiencia a medida que se realizan ciclos: 1,3 % para el ciclo 1, 50,9 % para el ciclo 2 y 65,2 % para el ciclo 3 (Figura 3.9).

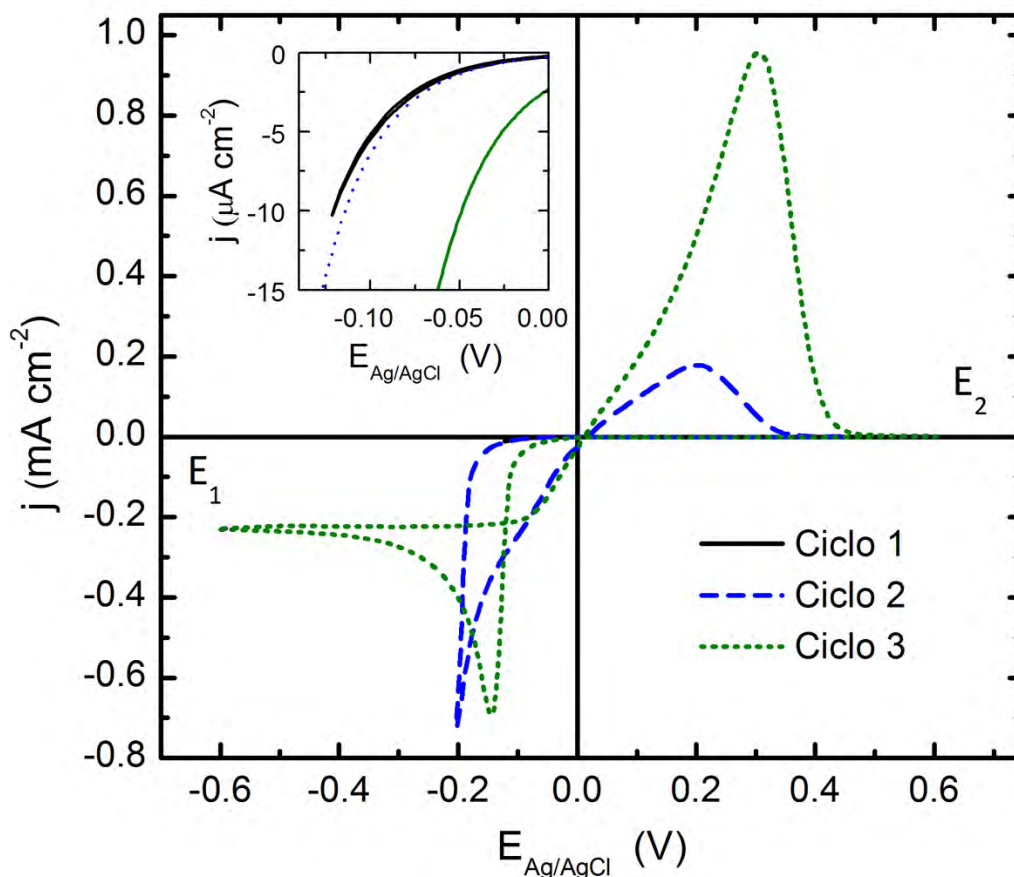
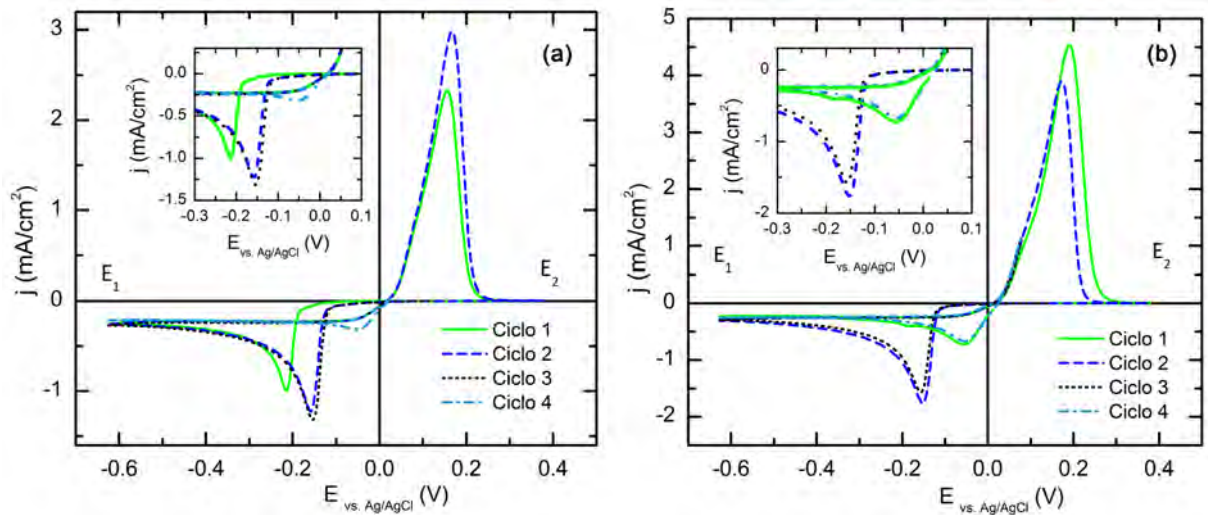


Figura 3.9: CV realizada sobre n-GaAs(111) en la disolución de  $\text{BiO}^+$  en condiciones de oscuridad, a 300 K y a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Cada uno de los tres ciclos tiene distintos potenciales de retorno  $E_1$  y  $E_2$ . El gráfico interior es una ampliación para observar más claramente la parte catódica del primer ciclo.

Teniendo en cuenta las especies activas presentes en el electrolito ( $\text{H}^+$ ,  $\text{BiO}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) y las disoluciones empleadas en el pretratamiento ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), cabe pensar que la especie adsorbida y responsable del bloqueo sea el ion  $\text{Cl}^-$ , dada su gran tendencia a adsorberse en la superficie de los electrodos. Para descartar que el desplazamiento entre ciclos se deba a la adsorción de estos iones en la superficie del n-GaAs, procedentes del HCl empleado en el pretratamiento de los sustratos o procedentes del propio electrodo de referencia (Ag/AgCl), se ha llevado a cabo una serie de CVs en las que se garantiza la ausencia total de iones  $\text{Cl}^-$  (Figura 3.10.a). En primer lugar, se ha sustituido el HCl del pretratamiento por  $\text{HClO}_4$ . En segundo lugar, se ha sustituido el electrodo de referencia por un hilo de platino que actuará como pseudoelectrodo de referencia. Debido a su varia-

ción con el electrolito empleado, se ha realizado una calibración experimental del potencial del hilo de Pt con respecto al electrolito de crecimiento ( $E_o \approx -675$  mV vs. Ag/AgCl). La CV de la Figura 3.10.a comienza en el OCP ( $\approx 115$  mV) y consta de cuatro ciclos: los dos primeros con potenciales de retorno  $E_1 = -0,625$  V y  $E_2 = 0,375$  V, y los dos últimos con potenciales de retorno  $E_1 = -0,625$  V y  $E_2 = 0,025$  V. De nuevo aparece un desplazamiento de aproximadamente 60 mV entre los ciclos 1 y 2 de la CV, por lo que podemos concluir que éste no está relacionado con la presencia de iones  $\text{Cl}^-$  adsorbidos sobre la superficie de GaAs. Por otro lado, se corrobora la ausencia de trazas de Bi en los tres primeros ciclos dadas sus diferencias con respecto al cuarto ciclo.



**Figura 3.10:** (a) CV realizada sobre un sustrato de n-GaAs (111)B en la disolución  $\text{BiO}^+$  eliminando cualquier posible fuente de iones  $\text{Cl}^-$ . (b) CV similar a la mostrada en la gráfica (a) donde el sustrato de n-GaAs está inicialmente cubierto por una capa de Bi metálico.

Finalmente, para determinar si el bloqueo por especies adsorbidas afecta únicamente a la superficie del GaAs, se ha detenido el ciclo 4 de la Figura 3.10.a en su potencial anódico de retorno ( $E_2 = 0,025$  V) de modo que la superficie del GaAs quede completamente cubierta por una capa de Bi. Tras renovar el electrolito de crecimiento y esperar unos minutos a que el sistema se estabilice, se ha realizado una CV idéntica a la de la Figura 3.10.a y que se muestra en la Figura 3.10.b. El pico catódico del ciclo 1 presenta la forma característica de la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre Bi metálico (Figura 3.7). Durante la



fase anódica del ciclo 1, el Bi previamente electrodepositado se disuelve completamente. A continuación, los ciclos 2 y 3 muestran la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre la superficie de GaAs, sin desplazamiento entre ellos al igual que en la Figura 3.10.a. Finalmente, el cuarto ciclo vuelve a mostrar la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre Bi metálico, sin que haya desplazamiento con respecto al pico análogo del ciclo 1. Por tanto, es posible concluir que el desplazamiento observado entre el primer ciclo y los ciclos sucesivos de una CV se debe a un bloqueo de la superficie del GaAs por especies adsorbidas que, o bien sólo se adsorben sobre este material, o bien el enlace que forman con éste es mucho más fuerte que el formado con el Bi metálico.

Una vez descartados los iones  $\text{Cl}^-$  como responsables del bloqueo, la especie que más se ajusta al comportamiento observado es el protón que, una vez adsorbido, da lugar a hidrógeno atómico ( $\text{H}_{ads}$ ). Por un lado, la concentración de protones es alta ( $\text{pH} = 0,1$ ) en comparación con la de las demás especies. Y por otro lado, el *onset potential* del primer ciclo de las CVs es muy próximo al potencial de reducción de los protones ( $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,196 \text{ V}$ ). Esta hipótesis está de acuerdo con las observaciones de otros estudios acerca de la composición superficial de electrodos de n-GaAs en disoluciones ácidas. Ern   *et al.* determinaron por espectroscop   de infrarrojos (*Infrared Spectroscopy* - IR) la presencia de enlaces As-H, As-OH y Ga-OH (en función del potencial aplicado) en una disolución de HCl [85]. Esta selectividad de los protones por los átomos superficiales de As explica la falta de uniformidad del proceso de reducción de hidrógeno sobre la superficie de n-GaAs observada por Uhlendorf *et al.* mediante espectroscop   de impedancia electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS) y achacada a una distribución de energía en los lugares de adsorpci  n [80]. Además, la rapidez observada en el proceso de reducción de los protones parecía indicar que éstos ya se encontraran adsorbidos sobre la superficie del GaAs antes de que comenzase su reducción. Por otro lado, Reineke y Memming obtuvieron alturas de barrera inusualmente altas en diodos de Cu, Au y Pt electrodepositados sobre n-GaAs, que atribuyeron a la presencia de hidrógeno adsorbido al n-GaAs en el momento del crecimiento de las capas [52]. El hidrógeno adsorbido, al quedar atrapado entre la capa metálica y el sustrato, ocuparía estados superficiales aumentando el dipolo superficial de la capa metálica y, por tanto, la altura de barrera.

Para verificar nuestra hipótesis de una capa de  $H_{ads}$ , se ha realizado una CV en condiciones de iluminación (lámpara LED, 220 lm,  $T_c = 2700-3500$  K) ya que Ern  y colaboradores han observado que los huecos fotogenerados en la z.c.e. de un electrodo de n-GaAs se dirigen a la superficie de éste (Figura 2.11.a) y rompen los enlaces de As-H en el caso de que los hubiera [84]. Aparentemente este proceso resulta más favorable que su recombinación con electrones en la zona de carga espacial. En la Figura 3.11 se muestra una CV de tres ciclos que comienza en el OCP ( $\approx -205$  mV), barre hasta  $E_1 = -0,8$  V en primer lugar, a continuación hasta  $E_2 = 0,8$  V y acaba en el OCP. Puede observarse que todos los ciclos son similares y que no hay desplazamiento entre ellos, lo que implica que no existe bloqueo en condiciones de iluminación. Este resultado corrobora nuestra hipótesis de que el bloqueo de la superficie del n-GaAs est  producido por una capa estable de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre átomos de As superficiales.

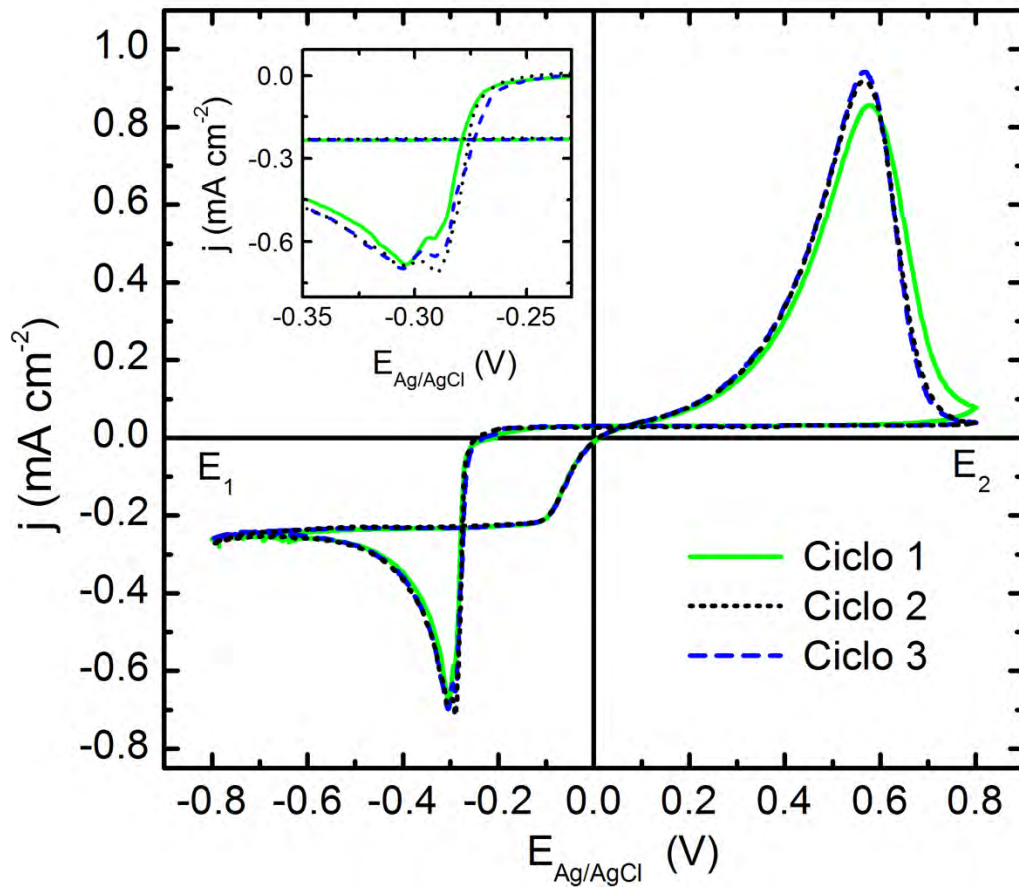


Figura 3.11: a) Diagrama de bandas de la SEI en condiciones de iluminación. b) CV realizada en condiciones de iluminación.



### 3.4. Bloqueo de la superficie de n-GaAs por $H_{ads}$

A la vista de todos estos resultados, podemos concluir que la superficie del n-GaAs está pasivada por una capa de hidrógeno adsorbido que impide la reducción de iones  $BiO^+$  cuando se trabaja con disoluciones ácidas. La presencia de esta capa en la intercara semiconductor-electrolito puede explicarse a partir de la teoría de bandas de este sistema. Como se explicó en la sección 2.1.1.2, cuando dos materiales entran en contacto, el sistema tiende al equilibrio igualando sus potenciales electroquímicos [46, 49] para lo que es necesario cierta transferencia de carga de uno a otro (Figura 2.1 del capítulo 2). Esto da lugar a zonas de depleción o a zonas de acumulación en el semiconductor que forma la SEI. Los electrodos de n-GaAs suelen presentar una zona de depleción con carga espacial positiva o zona de empobrecimiento [77, 80, 119], lo que indica que cierta cantidad de electrones han sido transferidos de éste al electrolito para alcanzar el equilibrio electroquímico. Como los electrones no pueden estar libres en la disolución, permanecen en la intercara ocupando estados superficiales o reaccionando con especies presentes en el electrolito, dando lugar a especies adsorbidas estables. Como se ha discutido en este capítulo, las evidencias experimentales apuntan a que la especie adsorbida es hidrógeno atómico dada la alta concentración de protones en la disolución, la proximidad del *onset potential* del primer ciclo de las CVs con el potencial de reducción del hidrógeno y la desaparición del bloqueo en condiciones de iluminación. Los protones de la disolución interactúan con los electrones transferidos, formando enlaces con los átomos superficiales de As [85] y dando lugar a una capa estable debido a la naturaleza covalente del enlace [76]. Debido al enlace As-H, los átomos de  $H_{ads}$  no pueden difundir por la superficie del electrodo, permaneciendo adsorbidos hasta que se aplique un potencial suficientemente negativo como para favorecer su reducción mediante la transferencia de un nuevo electrón (ecuación (2.8); ruta Volmer-Heyrovsky) [83]. Por otro lado, la capa de  $H_{ads}$  da lugar a una superficie sin estados superficiales, ya que todos ellos están ocupados por átomos de  $H_{ads}$ . Esto hace que la capa sea impermeable a otros iones [80, 120], inhibiendo así su reducción. De hecho se ha observado que los procesos de reducción en electrodos de GaAs se detienen cuando la superficie queda completamente hidrogenada sin que se observe la formación de

hidruros volátiles [121]. Esta es la razón de que especies con potenciales de reducción más positivos que el del hidrógeno (e.g. Bi, Au, Ag, Pt, Cu), vean su nucleación dificultada y den lugar a películas de baja calidad cristalina y alta porosidad [40, 44, 56, 86], a pesar de dar lugar a diodos Schottky con alturas de barrera significativamente altas [51, 52]. Los experimentos realizados en iluminación refuerzan nuestro modelo de una capa de  $H_{ads}$  ya que la CV realizada en condiciones de iluminación no presenta ningún desplazamiento entre los picos de reducción de sus ciclos. Esto se debe a que los huecos fotogenerados que se dirigen a la superficie oxidan los enlaces As-H presentes en la superficie, ya que esto es cinéticamente más favorable que la recombinación de los fotohuecos con electrones [85]. Por tanto, los fotohuecos eliminan el hidrógeno adsorbido de la superficie, y con ello el bloqueo de la misma.

Considerando estos resultados, podemos dar una explicación al desplazamiento entre los picos de reducción observado en la Figura 3.5. Cuando comienza una CV y el potencial aplicado se desplaza hacia potenciales negativos, en primer lugar se alcanza el potencial de reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  ( $E_{\text{BiO}^+/\text{Bi}} \approx 28 \text{ mV}$ ). Sin embargo, la reacción de reducción no puede producirse debido a que los iones  $\text{BiO}^+$  no pueden alcanzar la superficie del n-GaAs debido a la obstrucción que supone la capa de  $H_{ads}$ . Dado que el potencial continua haciéndose más negativo, llega un momento en el que alcanza el potencial de reducción del hidrógeno ( $E_{\text{onset}}^{(\text{ciclo1})} \approx -185 \text{ mV}$ ) y los átomos de  $H_{ads}$  comienzan a reducirse a  $\text{H}_2$  dejando libres algunos sitios superficiales. En este punto, los iones  $\text{BiO}^+$  comienzan a reducirse también y se establece una competición entre ambas reacciones. Cuando el sentido del barrido se invierte y nos acercamos a la región anódica, el Bi previamente electrodepositado es disuelto, dejando de nuevo la superficie del n-GaAs en contacto con el electrolito. Debido a la carga positiva inducida por el potencial aplicado, grupos  $\text{OH}^-$  se adsorben en la superficie [84]. Cuando el sentido del barrido vuelve a invertirse dirigiéndose hacia potenciales catódicos, los grupos  $\text{OH}^-$  adsorbidos comienzan a abandonar la superficie. Debido a que el potencial de reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  ( $E_{(\text{BiO}^+/\text{Bi})} = 28 \text{ mV}$ ) es más positivo que el potencial de reducción de los iones  $\text{H}^+$  ( $E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = -196 \text{ mV}$ ), los iones  $\text{BiO}^+$  pueden empezar a reducirse antes de que la superficie quede pasivada por hidrógeno adsorbido. Por tanto, en este segundo ciclo y en los sucesivos, los iones  $\text{BiO}^+$

pueden llegar a la superficie del n-GaAs sin obstáculos y por tanto su reducción tiene lugar a potenciales menores ( $E_{osnet}^{(ciclo2)} \approx -110$  mV).

### 3.5. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la causa de la baja calidad cristalina y la alta porosidad de las películas delgadas de Bi electrodepositadas sobre electrodos de n-GaAs. A partir de voltametrías cíclicas se ha observado un desplazamiento entre el primer y el segundo ciclo que indican un cambio en la estructura de la SEI o un cambio en el proceso de reducción.

En primer lugar, se ha descartado la alteración química de la superficie de n-GaAs provocada por el electrolito. Por otro lado, se ha comprobado que el desplazamiento entre los ciclos no fuese producto de una incompleta disolución del Bi electrodepositado en el ciclo anterior. Finalmente, se ha achacado dicho desplazamiento al bloqueo de la superficie del n-GaAs producido por especies adsorbidas. Distintas evidencias experimentales muestran que el bloqueo se debe a una capa de hidrógeno adsorbido ( $H_{ads}$ ). Esta capa, altamente estable, bloquea la superficie del electrodo dificultando la reducción de iones con potenciales de reducción más positivos que el de los protones. Éste es el origen de la porosidad y baja calidad de películas delgadas de metales como Bi, Au o Ag electrodepositadas sobre este tipo de sustratos.

Además, en algunos estudios se han encontrado valores de la altura de la barrera Schottky inusualmente altos al electrodepositar películas de  $1\mu\text{m}$  de espesor de materiales nobles (Au, Cu y Pt) sobre sustratos de n-GaAs [52]. La explicación para estos valores tan elevados es que la capa metálica es depositada sobre una superficie de GaAs hidrogenada y, debido al crecimiento tridimensional típico de las películas metálicas sobre electrodos semiconductores [53], el  $H_{ads}$  quedada atrapado en la intercara. Esta capa de hidrógeno contribuye a pasivar los estados superficiales de la intercara, aumentando la componente dipolar de la función de trabajo del metal depositado y, por tanto, dando lugar a un aumento significativo de la altura de la barrera [51,52]. Sin embargo, en el caso de películas delgadas (como es nuestro caso), el espesor no es suficiente como para cubrir esta capa, de modo que al extraer la película del electrolito, se ven zonas del sustrato sin recubrir

debido a que estaban previamente ocupadas por  $H_{ads}$  (Figura 3.3). Estas imperfecciones, junto con la alta policristalinidad de la película derivada de la mala nucleación, afectarían negativamente al estudio de las propiedades de transporte en películas delgadas de Bi. No sólo aumentaría el scattering de los electrones en las fronteras de grano y otros defectos, sino que podría verse alterado el confinamiento de los mismos dificultando la posible observación de efectos cuánticos de tamaño.



## Capítulo 4

# Desbloqueo de la superficie del n-GaAs

En el capítulo 3 se expusieron una serie de evidencias experimentales que apuntan a un bloqueo de la superficie de los electrodos de n-GaAs producida por una capa de hidrógeno adsorbido ( $H_{ads}$ ) como la causa que impide un buen crecimiento de Bi sobre n-GaAs. Esta capa formada por enlaces As-H, es altamente estable ya que la naturaleza covalente del enlace impide la difusión de los átomos de hidrógeno por la superficie. Por ello, esta capa bloquea la superficie del electrodo hasta que se aplique un sobrepotencial suficientemente elevado como para provocar la desorción de los  $H_{ads}$  mediante la reducción de un segundo protón (ec. 2.8), siguiendo la ruta Volmer-Heyrovsky. Esto implica que especies con potenciales de reducción más positivos que el del hidrógeno (p.e. Bi, Au, Ag, Cu, Pt), vean dificultada su reducción sobre el semiconductor, lo que da lugar a capas porosas cuando el espesor de la capa crecida es reducido. Cuando el espesor de la película no es tan bajo, el crecimiento tridimensional de las islas oculta la porosidad, dejando encerrado el  $H_{ads}$  en la intercara. Este hecho se refleja en alturas de barrera Schottky inusualmente altas encontradas en diodos de Au, Cu y Pt obtenidos por electrodeposición sobre n-GaAs [51, 52].

En el caso del Bi, las capas de 50 nm de espesor nominal obtenidas en el capítulo 3 eran policristalinas, rugosas y, sobre todo, poco compactas. Estas tres características resultan negativas para el estudio de efectos cuánticos asociados al tamaño (QSE) en las propiedades eléctricas de capas delgadas de Bi por los siguientes motivos:

- Policristalinidad: una alta densidad de fronteras de grano se traduce en un alto scattering de los electrones, dificultando la observación de determinados QSE en las propiedades de transporte.
- Rugosidad: el espesor de la capa es un factor crítico en el confinamiento de los electrones, necesario para la observación de QSE. Por ello, una alta rugosidad en capas tan finas podría romper dicho confinamiento en ciertas regiones ya que el espesor local podría ser superior al espesor nominal. Además, se dificulta la comprensión de los datos experimentales ya que no puede considerarse un único espesor.
- Bajo grado de compactación: la existencia de agujeros en la capa de Bi, además de aumentar el scattering de los electrones y de afectar a su confinamiento, puede alterar la altura de la barrera Schottky formada en la intercara Bi/n-GaAs introduciendo estados superficiales dentro del gap que constituyan puntos de fuga de electrones del Bi al n-GaAs por efecto túnel. Esta podría ser una de las causas de la ausencia de medidas eléctricas en capas delgadas de Bi obtenidas sobre n-GaAs por electrodeposición. Además, la presencia de estados superficiales en la intercara podría interferir con los estados superficiales del Bi, cuyo estudio es de gran interés dentro del campo de los aislantes topológicos.

Por todas estas razones, es necesario encontrar una estrategia que permita eliminar la capa de  $H_{ads}$  y obtener así un buen crecimiento de Bi, imprescindible para obtener una capa plana, de alta calidad cristalina y compacta, con el fin de poder observar QSE en ella.

En el caso del Bi, la presencia de la capa de  $H_{ads}$  no puede evitarse aumentando el pH del electrolito. Por un lado, el óxido de Bi ( $Bi_2O_3$ ) y las sales de Bi son solubles únicamente en ácidos fuertes. Por otro lado, las disoluciones de Bi se vuelven inestables cuando se

aumenta su pH dando lugar a la precipitación de copos blancos de  $Bi_2O_3 \cdot x(H_2O)$  [90]. Por tanto, es necesario encontrar un procedimiento para eliminar la capa de  $H_{ads}$  antes de depositar la película de Bi, con el fin de que ésta sea compacta y con una alta calidad cristalina.

## 4.1. Rutinas para el desbloqueo de la superficie del n-GaAs

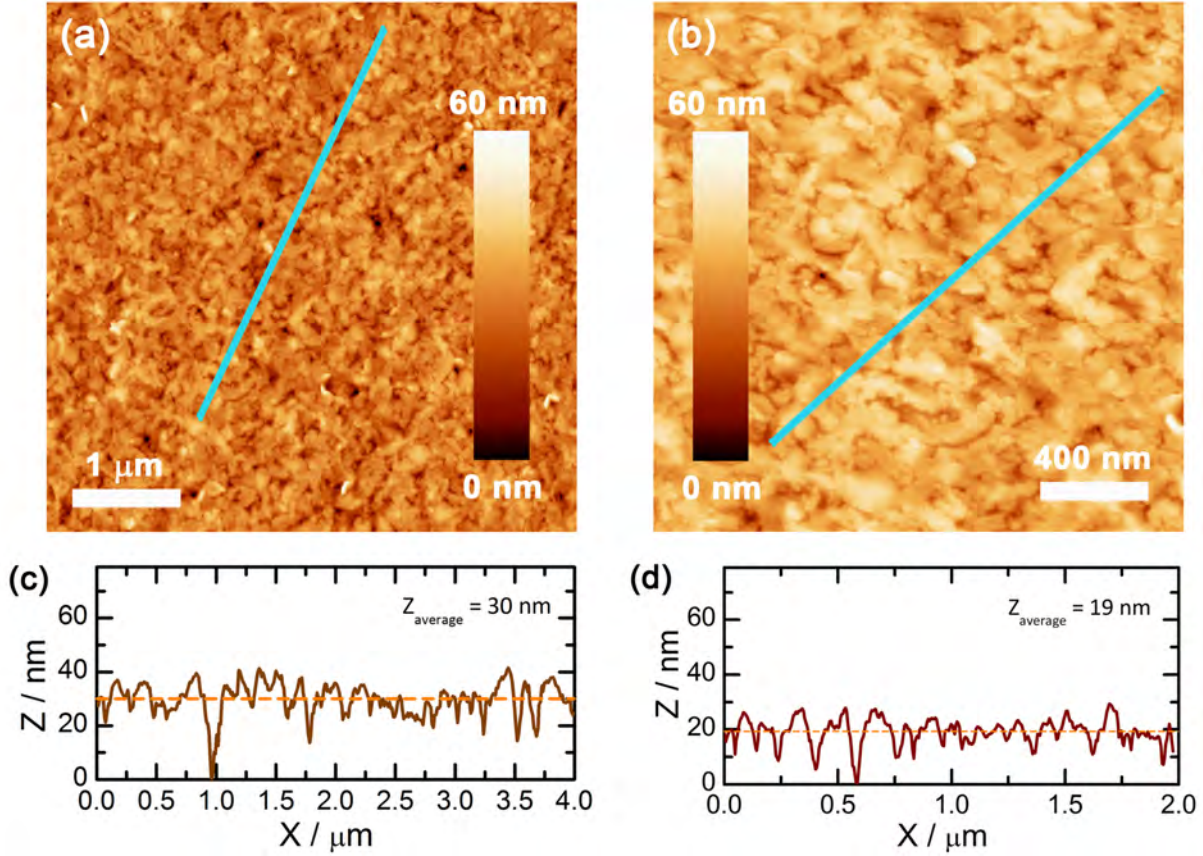
En este capítulo se presentan tres rutas para desbloquear la superficie del n-GaAs mediante la desorción de la capa de  $H_{ads}$  con el objetivo de obtener películas delgadas de Bi compactas [45]. La primera ruta consiste en aumentar la temperatura del electrolito para aumentar la energía de los átomos adsorbidos. La segunda ruta consiste en iluminar el sustrato para provocar la oxidación de los enlaces As-H a través de los huecos foto-generados. La tercera ruta consiste en realizar una CV antes de crecer la película para desplazar los átomos de  $H_{ads}$  mediante la electrodeposición de una capa de Bi de mala calidad que posteriormente se disolverá, dejando una superficie libre de hidrógeno. Los resultados experimentales apuntan a la tercera ruta como el mejor protocolo a seguir, ya que ésta no altera la superficie del sustrato y da lugar a capas de mejor calidad cristalina. Por último, se discutirá la existencia de dos fuentes de adsorción de hidrógeno: la carga transferida para alcanzar el equilibrio electroquímico, y la interacción entre los protones del electrolito y los estados superficiales asociados a los átomos de As del GaAs.

### 4.1.1. Experimentos con temperatura

Un método muy común para mejorar la calidad cristalina de una película es aumentar la energía térmica del sistema durante el crecimiento. Esto aumenta la difusión de los átomos adsorbidos en la superficie del sustrato, favoreciendo una colocación más ordenada de los mismos. En el caso de la electrodeposición de películas de Bi, Bao y Kavanagh obtuvieron capas epitaxiales sobre sustratos de n-GaAs empleando un electrolito a 70 °C



[41]. Por tanto, la primera ruta que proponemos para mejorar la calidad de las películas de Bi consiste en aumentar la temperatura del electrolito.



**Figura 4.1:** Imágenes de AFM y perfiles de profundidad de películas de Bi de 50 nm de espesor crecidas sobre n-GaAs a -0,2 V y 323 K en condiciones de oscuridad. Área de barrido: a) (5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) b) (2  $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ). c) y d) son perfiles de profundidad obtenidos en las líneas marcadas en a) y b), respectivamente.

Para verificar la eficacia de esta ruta, se ha electrodepositado una película de 50 nm de Bi a -0,2 V y a una temperatura de 323 K, sobre un sustrato de n-GaAs(111)B con una concentración de electrones de  $n = 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Se ha escogido este potencial para poder comparar su morfología y calidad cristalina con las de una película crecida sobre la superficie de n-GaAs bloqueada. Con este potencial, la evolución de hidrógeno no es significativa, de modo que las diferencias entre ambas capas pueden relacionarse casi por completo con la capa de  $\text{H}_{ads}$ . Las imágenes de AFM (Figura 4.1.a y b) muestran una superficie más compacta y plana que la obtenida a 300 K (Figura 4.7.b), con islas de mayor tamaño (100 - 270 nm). Las islas presentan además fronteras difusas producto de una

mayor coalescencia debido al aumento de temperatura. La rugosidad rms ha disminuido de 12 nm a 6 nm y los perfiles de profundidad (Figura 4.1.c y d) indican que el sustrato está bien cubierto aunque existen zonas con una profundidad de hasta 30 nm. La altura pico-pico registrada todavía es alta (75 nm).

La mejora morfológica aparece acompañada de una cierta mejora en la calidad cristalina ya que, a pesar de que la película sigue siendo policristalina (Figura 4.2.c), presenta menos reflexiones que la película crecida a 300 K (Figura 4.2.a). Los picos observados se corresponden nuevamente con la fase romboédrica del Bi, pero además se observan dos picos anchos en los ángulos  $2\theta = 53^\circ$  y  $2\theta = 85,6^\circ$  que indican la presencia de, al menos, una fase amorfa. No se observan picos asociados a óxidos de Bi, As y/o Ga o picos asociados a aleaciones de Bi con As y/o Ga.

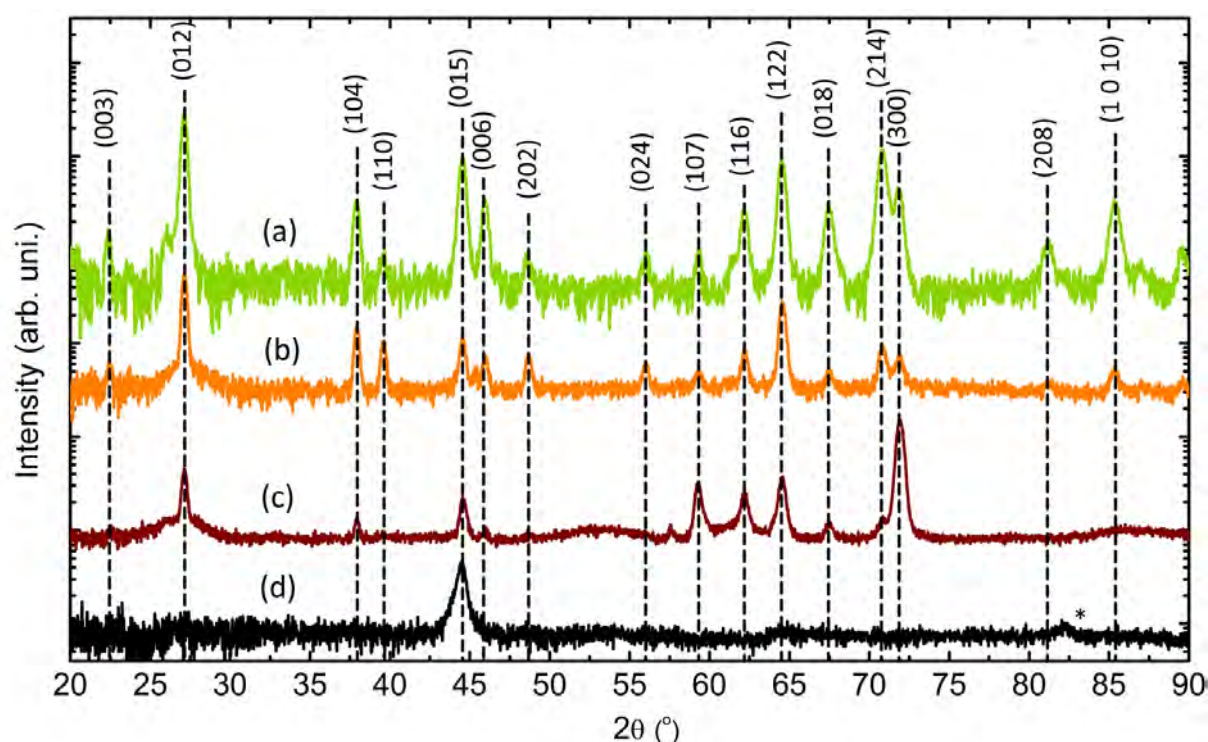


Figura 4.2: Patrones de GIXRD realizados en películas de Bi de 50 nm crecidas sobre n-GaAs(111)B bajo diferentes condiciones: a) en oscuridad, a 300 K y a -0,2 V; b) en iluminación, a 300 K y a -0,3 V; c) en oscuridad, a 323 K y a -0,2 V; d) después de realizar una CV, en oscuridad, a 300 K y a -0,2 V. Las líneas discontinuas indican la posición de las reflexiones de Bragg del Bi (tabla ICDD 00-044-1246) coincidentes con picos observados en el patrón de difracción experimental. El pico marcado con \* en el patrón d) se corresponde con la reflexión As(009).

Para explicar la policristalinidad obtenida y elucidar el origen de la fase amorfa, se ha realizado una CV de dos barridos a 323 K y se ha comparado con una CV similar realizada a 300 K (Figura 4.3.a). Ambas CV comienzan en el OCP (120 mV y 90 mV, respectivamente) barriendo en primer lugar hacia potenciales catódicos hasta un potencial de retorno  $E_1 = -0,8$  V. En dicho punto, el barrido se invierte hasta llegar a  $E_2 = 0,8$  V, donde el potencial vuelve a invertirse para acabar en el valor inicial del OCP.

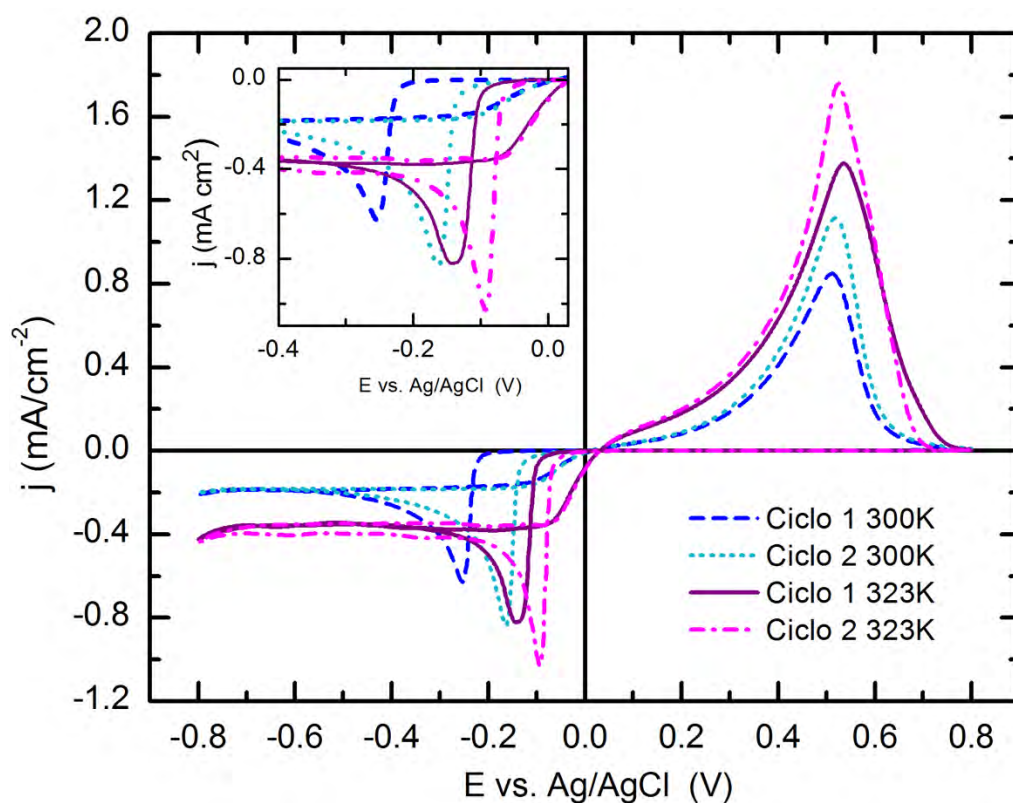
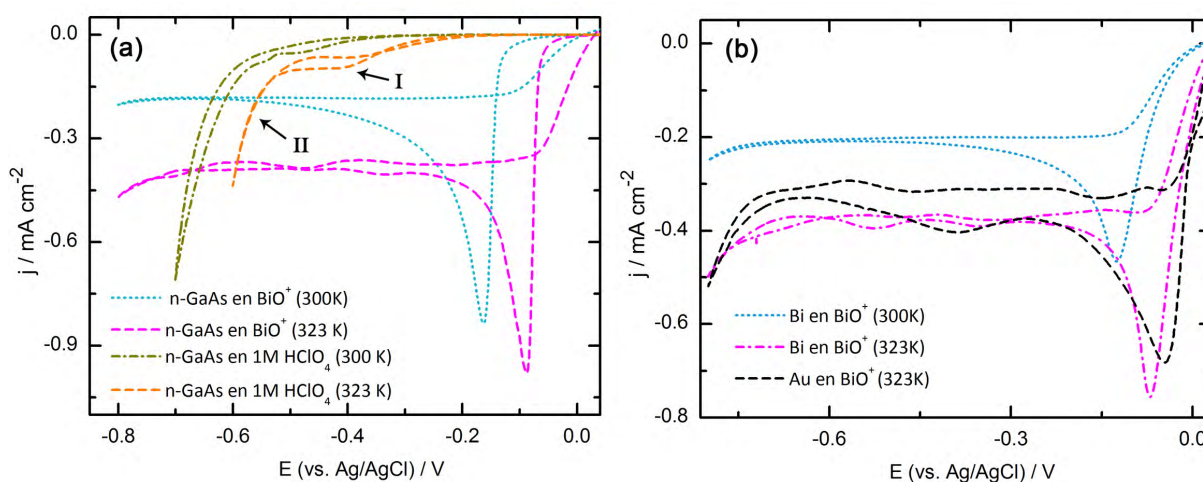


Figura 4.3: CV realizadas sobre sustratos n-GaAs(111)B en la disolución de Bi a dos temperaturas distintas y con una velocidad de barrido de 10 mV/s. El inset muestra una ampliación de los picos de reducción para observar mejor los “onset potentials”. La velocidad de barrido es de 10 mV/s.

La CV realizada a 323 K presenta valores de densidad de corriente superiores a los obtenidos a 300 K, como resultado del aumento de los coeficientes de difusión de los iones, de la concentración de portadores en la superficie del n-GaAs y de las constantes de reacción. Además, esta CV presenta un desplazamiento entre el primer y segundo ciclo ( $\approx 30$  mV) del mismo modo que la CV realizada a 300 K ( $\approx 75$  mV). Este desplazamiento asociado al bloqueo por  $H_{ads}$  [44] indica que un aumento de temperatura de 23 K no es suficiente



para producir la difusión de los átomos de  $H_{ads}$  por la superficie del sustrato, debido muy probablemente a la naturaleza covalente del enlace As-H. De hecho, la eficiencia del primer ciclo es prácticamente la misma a las dos temperaturas, corroborando la persistencia del bloqueo a 323 K. Esto explica la policristalinidad de la capa de Bi crecida a esta temperatura y la existencia de zonas con un espesor muy por debajo del espesor nominal (zonas con profundidad hasta 30 nm). A pesar de ello, el aumento de temperatura ha mejorado la compactación de la película. Dado que el *onset potential* a 323 K (-100 mV) es menor que a 300 K (-220 mV), el incremento de energía térmica ha reducido la barrera energética que separa los protones de su estado reducido,  $H_2$ . Esta disminución de la altura de barrera implica una reducción del sobrepotencial requerido para la reducción de protones sobre la superficie de GaAs. Además, el incremento de temperatura acelera la velocidad de la reacción. Dado que este paso es imprescindible para que haya de nuevo sitios superficiales libres y, por tanto, para que pueda comenzar la reducción de iones de Bi, su aceleración implica una nucleación y coalescencia más rápida de los núcleos de Bi.

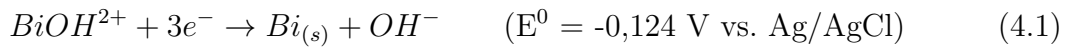


**Figura 4.4: Etapa catódica de CVs realizadas sobre sustratos de a) n-GaAs(111)B en la disolución de  $BiO^+$  y en el electrolito soporte ( $1M HClO_4$ ) a 300 K y 323 K. b) Bi y Au en la disolución de  $BiO^+$  a 300 K y 323 K. En todos los casos la velocidad de barrido es de 10 mV/s.**

Además de las características ya mencionadas, en la CV realizada a 323 K se observa una serie de ondulaciones (Figura 4.4.a). Inicialmente, se consideró que eran producto de efectos convectivos. Sin embargo, dichas ondas no aparecen en una CV realizada en el electrolito soporte a la misma temperatura (Figura 4.4.a, curva naranja). En esta CV tan

sólo se observan los picos asociados a la reducción de protones (marcado como I) y del agua (marcado como II) [76, 80, 115], igual que a 300 K (Figura 4.4.a, curva verde). Por tanto, puede descartarse la convección o la reducción de los iones clorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), o algún derivado suyo, como origen de las ondulaciones mencionadas. Posteriormente, se consideró que podían estar relacionadas con alguna reacción de descomposición u oxidación del GaAs. Sin embargo, se siguen observando cuando el sustrato está completamente cubierto de Bi o cuando se emplean sustratos de Au (Figura 4.4.b). Esto implica que dichos picos no son consecuencia de un cambio en la química de la superficie de GaAs (por ejemplo, su oxidación o descomposición).

Teniendo en cuenta todas estas observaciones y que las ondulaciones se producen siempre en torno a los potenciales  $E_1 \approx -0,13$  V,  $E_2 \approx -0,29$  V,  $E_3 \approx -0,43$  V y  $E_4 \approx -0,55$  V, se llegó a la conclusión de que éstos eran picos de reducción de algún ion presente en el electrolito de  $\text{BiO}^+$ . Dado que éste se compone únicamente del electrolito soporte, donde no aparecen estos picos, y de 1 mM de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , los picos están claramente relacionados con la reducción de complejos iónicos de Bi. Según las especies químicas del electrolito, los únicos complejos que podrían formarse serían hidróxidos de Bi o cloratos de Bi. Sin embargo, como el ion clorato no tiende a formar complejos con los iones Bi [90], concluimos que se trata de complejos de hidróxido de Bi. Por tanto, los nuevos picos de reducción observados a 323 K se deben a reacciones de reducción de estos complejos a Bi metálico. De hecho, los potenciales estándar para algunas de estas reacciones se aproximan bastante a los potenciales a los que aparecen los picos [122].



Estos complejos, probablemente inestables a temperatura ambiente para el pH utilizado [123], pueden haberse formado como resultado del aumento de la temperatura. Dada

la presencia de los picos anchos observados en los patrones de GIXRD (Figura 4.2.c), cabe pensar que alguno o varios de estos complejos se están incorporando a la película de Bi en forma de fase amorfa. Esto explicaría la policristalinidad de la película además de la menor eficiencia del ciclo 2 de la CV realizada a 323 K (64 %) comparada con la realizada a 300 K (69 %), ya que podría resultar difícil la oxidación de estos complejos durante la fase anódica de la voltametría.

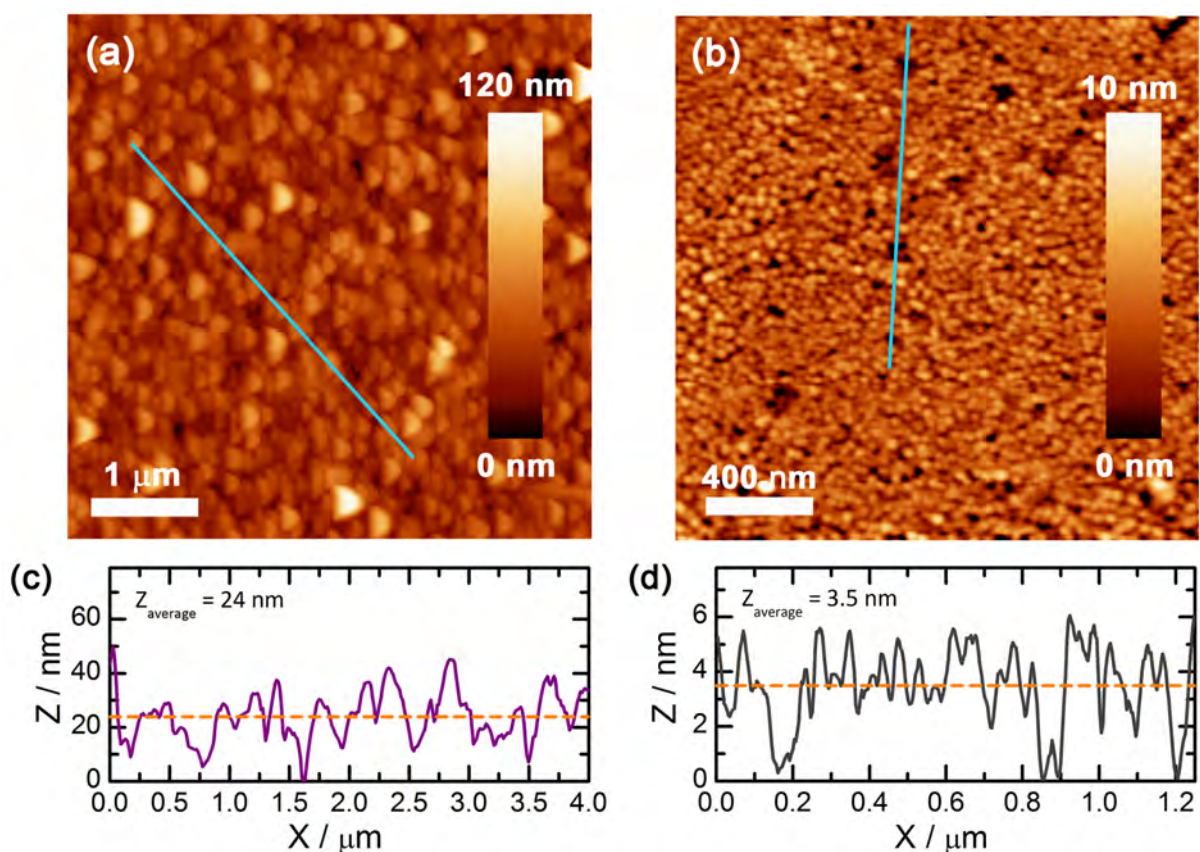
Por tanto, se puede concluir que, a pesar de que esta ruta da lugar a películas más compactas y planas que las obtenidas a temperatura ambiente, la formación de diferentes complejos de hidróxidos de Bi produce la aparición de fases amorfas en la película de Bi que disminuye su calidad cristalina. Por ello, esta ruta no resulta apropiada para la obtención de películas delgadas de Bi de alta calidad cristalina. Dados los resultados obtenidos, no tiene interés realizar crecimientos a mayores temperaturas ya que los complejos de Bi seguirán presentes.

#### 4.1.2. Experimentos con luz

En el capítulo anterior se mostró que iluminar el sustrato de n-GaAs mientras está sumergido en el electrolito da lugar al desbloqueo de su superficie (Figura 3.11) [44]. Tal y como se explicó, los huecos fotogenerados se dirigen a la intercara semiconductor-electrolito, oxidando los enlaces As-H y eliminando con ello el  $H_{ads}$  [85]. Por tanto, la segunda estrategia que se plantea es iluminar la superficie del n-GaAs durante el crecimiento de la película de Bi.

Para confirmar la validez de esta rutina, se ha crecido una película de Bi de 50 nm de espesor a 300 K y a -0,3 V (ya que el OCP era de -0,29 V) sobre un sustrato n-GaAs(111)B con una concentración de electrones  $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  en condiciones de iluminación (lámpara LED, 220 lm,  $T_c = 2700\text{-}3500 \text{ K}$ ). La película obtenida presenta islas triangulares ordenadas (Figura 4.5.a) que concuerdan con la simetría trigonal de la fase romboédrica del Bi. Los perfiles de profundidad (Figura 4.5.c) indican una completa cobertura del sustrato y las islas obtenidas son de mayor tamaño (150 nm - 350 nm) que las obtenidas en condiciones de oscuridad (Figura 3.3), además de presentar mayor coalescencia. Esta

morfología es muy similar a la obtenida por Bao y Kavanagh a partir de un crecimiento a (70 °C) [41] aunque en su caso los tamaños de isla obtenidos son menores. A pesar del aumento en el grado de compactación, la rugosidad de la película aún es alta ( $\text{rms} \approx 12$  nm) teniendo en cuenta que el espesor nominal de la película es de 50 nm.

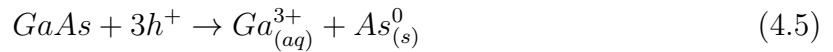


**Figura 4.5:** a) Imagen de AFM de una película de 50 nm de Bi crecida a -0,3 V en condiciones de iluminación. b) Imagen de AFM de la superficie del n-GaAs tras estar sumergida en el electrolito de  $\text{BiO}^+$  durante 170 s en condiciones de iluminación.

El desbloqueo de la superficie de GaAs y el bajo ritmo de crecimiento (debido a que el sobrepotencial aplicado es tan solo de 10 mV) conllevan una mejora notable de la morfología de la película pero no así de su estructura cristalina (Figura 4.2.b). El análisis de GIXRD muestra varias reflexiones asociadas a la fase romboédrica del Bi sin que se aprecie una textura clara. Cabe destacar que las reflexiones Bi(012) y Bi(122) son más intensas que las demás, lo que podría estar relacionado con la alta calidad morfológica observada. No se detectan picos asociados a óxidos de Bi, As y/o Ga o picos asociados a

aleaciones de Bi con As y/o Ga.

Debido a las aparentes buenas condiciones de crecimiento, cabe pensar que la policristalinidad de la capa de Bi sea producto de una intercara de baja calidad (rugosa y/o alterada químicamente). Por ello, se ha estudiado con AFM la morfología de la superficie de un sustrato tras someterle a iluminación durante 170 s mientras se encontraba sumergido en el electrolito de Bi en condiciones de celda abierta (OCP). La Figura 4.5.b muestra claramente la degradación de la superficie del sustrato, pues presenta mayor rugosidad ( $\text{rms} = 1,2 \text{ nm}$ ; valor pico-pico =  $19,6 \text{ nm}$ ) que las superficies mostradas en la Figura 3.1. De acuerdo con otros trabajos, esta degradación se debe a la fotocorrosión sufrida por el n-GaAs a través de los huecos fotogenerados. Estos son dirigidos hacia la superficie del electrodo debido al campo eléctrico presente en la intercara (Figura 2.11.a) y allí oxidan los enlaces superficiales, descomponiendo la red cristalina [70] [79] y produciendo su fotocorrosión [124] [48]. A partir del diagrama de Pourbaix del GaAs elaborado por Li y Peter [79], Ern  et al. [83] sugirieron las siguientes reacciones para dicho proceso:



Aunque la reacción 4.4 ha sido propuesta en otros trabajos [125], algunos autores han sugerido variantes de esta reacción que afectan únicamente a los productos, pues sustituyen el compuesto  $\text{HAsO}_{2(aq)}$  por  $\text{H}_3\text{AsO}_{3(aq)}$  [124] o  $\text{AsO}_3^{+3}$  [78]. Esto conlleva a su vez una modificación del número de protones involucrados en la reacción. Por otro lado, la ecuación 4.5 ha sido propuesta a raíz de las observaciones realizadas mediante elipsometría, en las que se ha detectado que parte de la fotocorriente se emplea en la formación de una capa porosa de As metálico [83]. Los productos  $\text{Ga}_{(aq)}^{+3}$ ,  $\text{HAsO}_{2(aq)}$  y  $\text{H}^+$  son solubles en disoluciones ácidas, por lo que éstos difundirán hacia el volumen del electrolito. Sin embargo, el  $\text{As}_{(s)}^0$  es insoluble en medio perclórico por lo que permanecerá en la superficie del electrodo de GaAs formando una capa amorfa [126] [83].



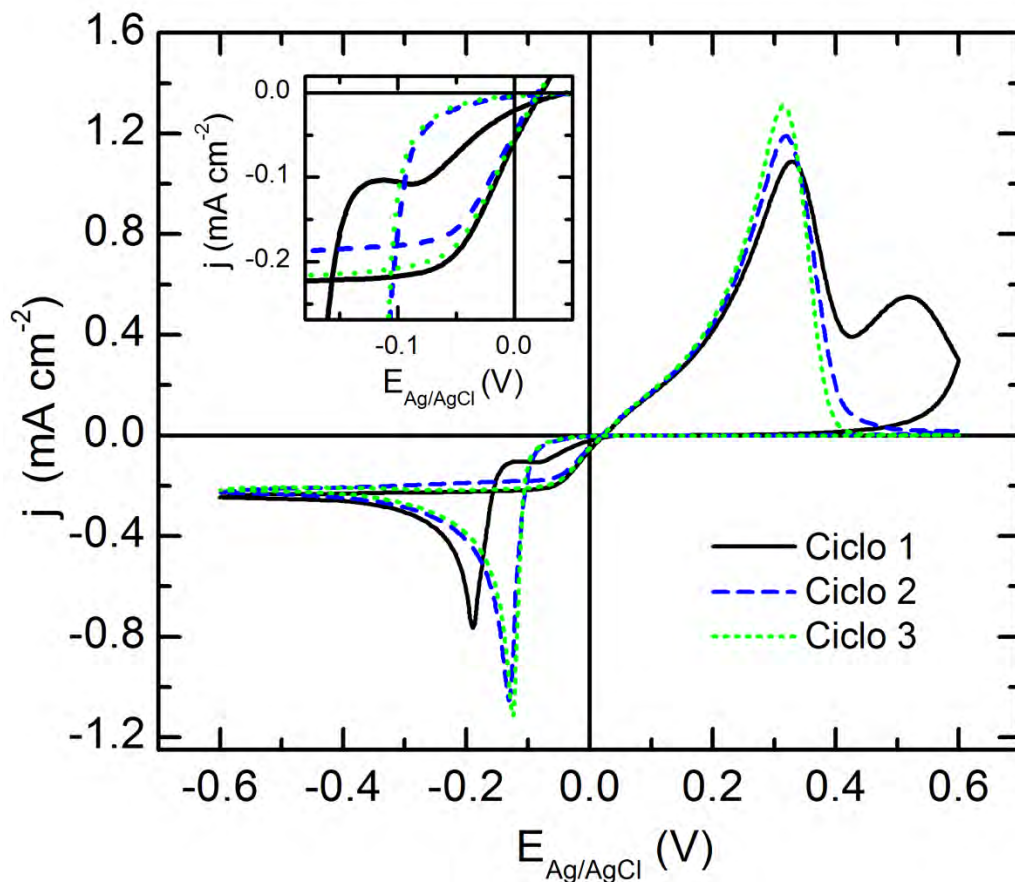
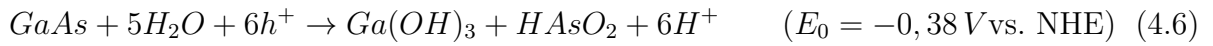


Figura 4.6: CV realizada sobre un sustrato n-GaAs(111)B en la disolución de  $\text{BiO}^+$  a 10 mV/s y en condiciones de oscuridad, tras haber sido iluminado durante 400 s (luz blanca, 220 lm,  $T_c = 2700\text{-}3500$  K). La CV empieza en el OCP  $\approx 45$  mV y barre primero hasta  $E_1 = -0,6$  V; el barrido se invierte y se dirige hacia  $E_2 = 0,6$  V donde vuelve a invertirse para acabar en el valor del OCP inicial. El inset muestra una ampliación para mostrar el pico catódico asociado a la reducción de algún subproducto de la fotocorrosión del n-GaAs.

Por otro lado, algunos trabajos también postulan la formación de una capa pasivante sobre la superficie de electrodos de n-GaAs en medios ácidos sometidos a iluminación, reflejándose como un pico anódico en una CV [127], [125]. En la Figura 4.6 se observa un pico anódico de este tipo en el primer ciclo (marcado con II,  $E_{onset} \approx 200$  mV), situado tras la disolución Bi, indicando que el reactante involucrado se encontraba en la superficie del GaAs y quedó atrapado entre ésta y la capa de Bi. En el primer ciclo se observa además un pico catódico extra a  $E_{onset} \approx 15$  mV (marcado con I). Dado que estos dos picos no se observan en los demás ciclos, los reactantes involucrados son productos derivados de la fotocorrosión. Otros autores han observado mediante espectroscopia de pérdida de energía

de electrones de alta resolución (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy* - HREELS) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS) que la irradiación del GaAs(100) con luz blanca durante su exposición a agua da lugar a la formación de una capa de óxido de Ga, ya que los óxidos de As son solubles en agua [128]. Este hecho podría indicar que la fotocorrosión del GaAs también se produce a través de la reacción 4.6 [129].



Aunque a partir de nuestros experimentos no podemos discernir cuáles de las reacciones anteriores están teniendo lugar, cualquiera de ellas da lugar a subproductos y/o capas pasivantes en la intercara Bi/GaAs. Dado que en los patrones de GIXRD no se observan otras reflexiones aparte de las del Bi, concluimos que la cantidad de subproductos formados debe ser baja aunque con claros efectos en la capa de Bi.

Como conclusión, las películas delgadas de Bi electrodepositadas sobre n-GaAs en condiciones de iluminación presentan una alta calidad morfológica. Los tamaños de isla mayores pueden achacarse al menor ritmo de crecimiento en condiciones de iluminación como resultado de dos efectos: la ruptura de enlaces Bi-Bi provocada por los huecos fotogenerados y el bajo sobrepotencial aplicado (10 mV). Debido a ello, los átomos de Bi tienen más tiempo para difundir hasta posiciones energéticamente más favorables, dando lugar a un mejor orden atómico. Sin embargo, la capa crece policristalina debido al daño que sufre la superficie del n-GaAs por los huecos fotogenerados. Además de producir una intercara rugosa, la fotocorrosión del n-GaAs origina la formación de capas intermedias que introducen cambios químicos en su superficie aparte de la aparición de estados superficiales. Ambos efectos darían lugar a intercargas con alturas de barrera no uniformes. Por tanto, esta rutina debe descartarse debido a la disminución de la eficiencia del crecimiento y, sobre todo, a la baja estabilidad del n-GaAs en condiciones de iluminación, que da lugar a películas de Bi rugosas y con intercargas (y alturas de barrera Schottky por consiguiente) Bi/GaAs no uniformes.

### 4.1.3. Rutina voltamétrica

A la vista de los resultados anteriores se concluye que para conseguir el crecimiento de capas de Bi texturadas con una intercara homogénea y de suficiente calidad (necesaria para posteriores estudios eléctricos) es preciso una ruta que desorba el  $H_{ads}$  sin dañar la superficie del sustrato. En el capítulo 2 se mostró que el bloqueo por  $H_{ads}$  desaparece tras realizar el primer ciclo de una CV, ya que los ciclos consecutivos no presentan desplazamiento entre ellos (Figura 3.5) [44]. Como ya se explicó, cuando se aplica un potencial catódico más negativo que el de reducción de los protones, comienza la reducción simultánea de éstos y de los iones  $BiO^+$ . A medida que los segundos se reducen, la fracción de área del sustrato cubierta por Bi metálico aumenta, disminuyendo el número de sitios libres que puedan ser ocupados por  $H_{ads}$  y, por tanto, disminuyendo la cantidad de éste. La capa de Bi electrodepositada en la fase catódica del primer ciclo, policristalina y porosa, se disuelve durante la fase anódica del ciclo, dejando una superficie de GaAs prácticamente libre de  $H_{ads}$  debido a la adsorción de grupos  $OH^-$ . Dado que pueden quedar algunas zonas del sustrato sin recubrir por Bi (porque el espesor depositado no sea suficientemente grueso), se realizará un segundo ciclo que termine de desplazar estos restos aislados de  $H_{ads}$ . Mediante AFM se ha comprobado que tras realizar una CV de este tipo, la superficie del n-GaAs está en buen estado y que el Bi se ha disuelto completamente (Figura 3.8). Por tanto, la tercera ruta que se propone para conseguir películas delgadas de Bi compactas consiste en realizar una CV antes del crecimiento de la película de Bi.

En la Figura 4.7.a se muestra una película de Bi de 50 nm crecida a -0,2 V, a 300 K y en condiciones de oscuridad, sobre un sustrato n-GaAs(111)B con una concentración de electrones de  $n = 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . De forma previa al crecimiento, se ha realizado una CV de dos ciclos partiendo del OCP ( $\approx 100 \text{ mV}$ ) y con potenciales de retorno  $E_1 = -0,6 \text{ V}$  y  $E_2 = -0,6 \text{ V}$ . La película obtenida presenta una morfología totalmente distinta a la película crecida en las mismas condiciones pero sin realizar una CV previamente (Figura 4.7.b). En el primer caso se observan islas redondeadas con una distribución de tamaños ancha ( $d = 100 - 500 \text{ nm}$ ). Algunas de ellas presentan alturas elevadas comparadas con otras, dando lugar a una rugosidad rms de 12 nm y un valor pico-pico de 125 nm aunque, en general, la superficie es bastante plana. Por otro lado, los perfiles de profundidad muestran

que la superficie del sustrato está completamente cubierta en el caso de realizar una CV de forma previa al crecimiento (Figura 4.7.b), al contrario que en el caso de no realizarla (Figura 4.7.d).

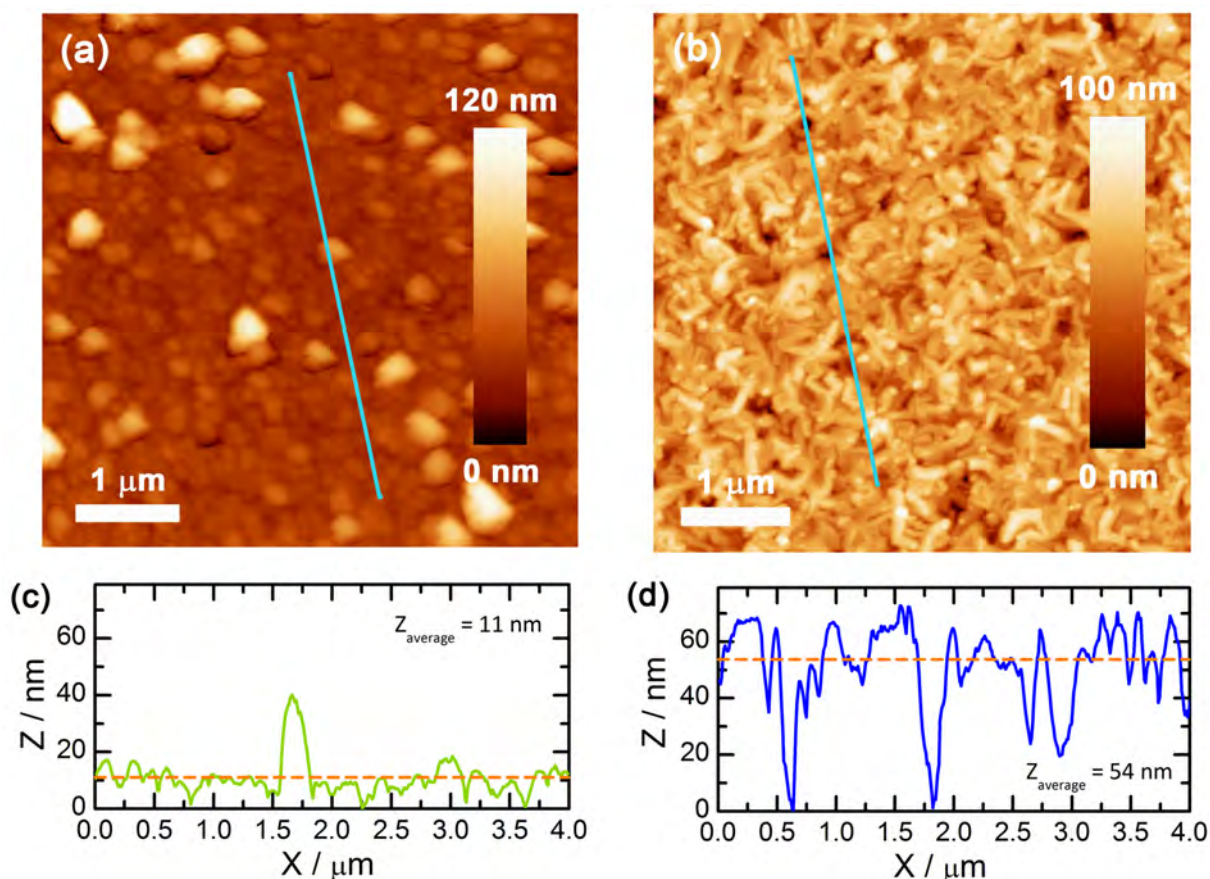
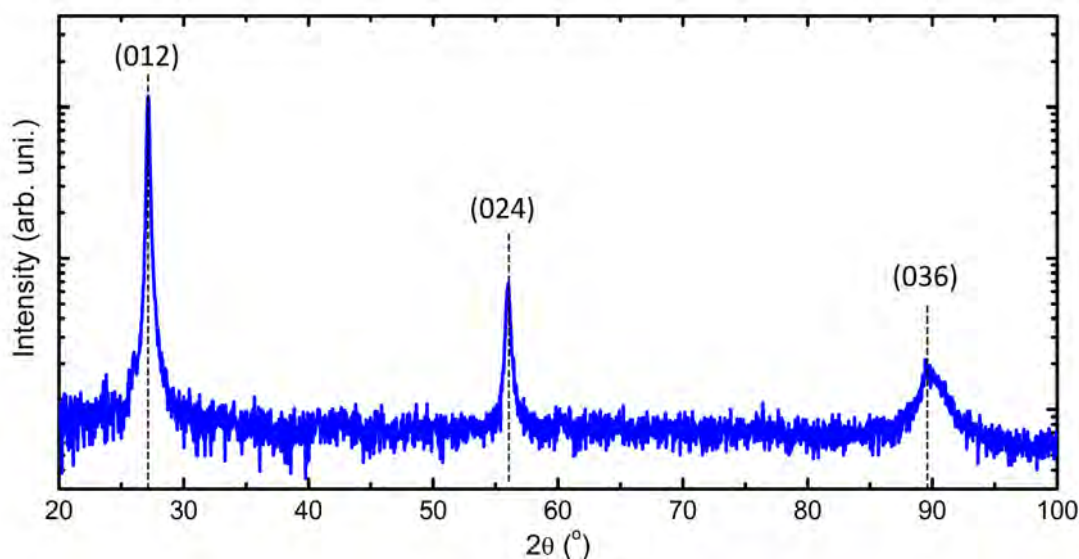


Figura 4.7: Imágenes de AFM de la superficie de una película de Bi de 50 nm de espesor crecida a -0,2 V (a) tras realizar una CV de dos ciclos detallada en el texto, y (c) sin realizar CV. (b) y (d) Perfiles de profundidad obtenidos en las zonas marcadas por una línea azul.

Los patrones de GIXRD (Figura 4.2.d) muestran un pico asociado a la reflexión (015) del Bi romboédrico y pequeñas contribuciones de las reflexiones Bi(012) y del As(009) en fase romboédrica también (R-3m (166)). La ausencia de picos de Bragg en medidas de XRD en configuración de incidencia rasante suelen indicar la existencia de una orientación preferente paralela a la superficie del sustrato, tal y como se explica en la referencia [108]. Por tanto, se han realizado medidas simétricas (configuración Bragg-Brentano) introduciendo un *offset* entre la dirección de incidencia y la dirección difractada ( $\omega = \theta - \theta_{offset}$ ) para evitar las reflexiones del sustrato. Con estas medidas se ha obtenido un patrón de

difracción en el que únicamente aparecen tres reflexiones pertenecientes a los planos de la familia  $\{012\}$  (Figura 4.8). Por tanto, la película crece con la dirección  $\text{Bi}[012]$  perpendicular al plano de  $\text{GaAs}(111)$ , corroborando la presencia de una orientación preferente paralela a la superficie del sustrato. Este resultado confirma la validez de esta ruta para mejorar la compactación y calidad de la capa de Bi a través de la eliminación del  $\text{H}_{\text{ads}}$  de la superficie del GaAs de forma previa al crecimiento.



**Figura 4.8:** Patrón de XRD en configuración Bragg-Brentano obtenido de una película de Bi de 50 nm crecida en  $\text{GaAs}(111)\text{B}$  a  $-0,2$  V, 300 K y condiciones de oscuridad, tras realizar una CV. Las líneas discontinuas indican la posición de las reflexiones de Bragg del Bi en fase romboédrica (tabla ICDD 00-044-1246) coincidentes con los picos observados.

Un punto importante que hay que tener en cuenta cuando se emplea esta ruta es el voltaje anódico máximo aplicado ( $E_2$ ) durante la disolución de la capa de Bi. Cuando se aplica un potencial anódico suficientemente elevado, la acumulación de portadores minoritarios en la intercara dará lugar a la ruptura de enlaces en la red, proceso que se conoce como anodización. Esto daría lugar a una intercara rugosa y alterada químicamente del mismo modo que si se aplicase luz, dado que se formarían óxidos de As y Ga [54]. Por tanto, es imprescindible disolver el Bi con un potencial inferior al potencial de anodización del sustrato. En el caso del n-GaAs, su anodización comienza aproximadamente a 1 V (varía según el dopado y la orientación del sustrato) y da lugar a la formación de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , As y probablemente  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  [72]. En nuestro caso, podemos garantizar que la

disolución del Bi no conlleva la anodización del GaAs ya que el potencial  $E_2$  es inferior al potencial de anodización. Además, las imágenes de AFM de topografía y fase no muestran una alteración aparente de la superficie del GaAs (Figura 3.8) y, por otro lado, en los ciclos sucesivos de la CV no se observan picos asociados a reacciones de reducción de los subproductos de la anodización [89]:



Dado que esta ruta implica el crecimiento y posterior disolución del Bi, la anodización del GaAs limita esta rutina a sustratos con un nivel de dopado mínimo ( $N_D > 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Para sustratos menos dopados la barrera Schottky formada en la intercara Bi/GaAs es demasiado ancha como para que los portadores puedan atravesarla por efecto túnel, impidiendo la disolución del Bi. Por ello, habría que aumentar el potencial anódico de disolución ( $E_2$ ) hasta valores próximos o incluso superiores al potencial de anodización del GaAs para aportar suficiente energía a los portadores para que salten la barrera de potencial. En el momento en el que zonas del sustrato quedaran expuestas al electrolito, éstas comenzarían a anodizarse. Por ello, la superficie del sustrato se alteraría morfológica y químicamente, dando lugar a una intercara Bi/GaAs de baja calidad.

Por tanto, al contrario que las dos anteriores, esta rutina no daña la superficie del sustrato, ni altera la composición del electrolito dado que se realiza a 300 K y en oscuridad. Por otro lado, las películas obtenidas son totalmente compactas y además texturadas en la dirección Bi[012]. Sin embargo, esta rutina sólo puede llevarse a cabo en sustratos con alto dopado ( $N_D > 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) por lo que sustratos menos dopados deberán ser tratados con otras rutinas para desorber el  $H_{ads}$  de su superficie.

## 4.2. Comparación de las tres rutinas

Las tres rutinas presentadas en este capítulo dan lugar al crecimiento de películas delgadas de Bi metálico con fase romboédrica. El oxígeno disuelto en el electrolito no parece formar óxidos de Bi, As o Ga, ya que no se observan reflexiones de Bragg asociadas a dichas fases en los patrones de GIXRD (Figura 4.2). Así mismo, no se detectan reflexiones asociadas a aleaciones de Bi con As y/o Ga. La ruta empleada en el crecimiento de la capa de Bi influye tanto en su calidad cristalina como en su morfología. La primera depende fuertemente del estado de la superficie en el momento del crecimiento, mientras que la segunda depende del sobrepotencial aplicado. En la tabla 4.1 se recoge para cada ruta el *onset potential* para la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$ , el sobrepotencial y la rugosidad rms de la capa de Bi obtenida, así como la altura media registrada.

	Superficie con $H_{ads}$	Rutina con temperatura	Rutina con luz	Rutina voltamétrica
<i>Onset potential</i> (mV)	-220	-100	-290	-130
Sobrepotencial de crecimiento (mV)	-20	100	10	70
Rms (nm)	12	6	12	11
Altura media (rms)	60	36	42	37

**Tabla 4.1:** Valores del *onset potential* para la reducción de los iones  $\text{BiO}^+$ , sobrepotencial aplicado en el crecimiento de la capa de Bi y rugosidad rms y altura media de la capa obtenida para las tres rutinas estudiadas.

La ruta basada en iluminar el sustrato durante el crecimiento da lugar a las capas de Bi con mayor policristalinidad de la tres rutas estudiadas, como resultado del daño ocasionado por los huecos fotogenerados en la superficie de n-GaAs cuando ésta no está totalmente cubierta por Bi. Sin embargo, el bajo sobrepotencial aplicado en este crecimiento (10 mV) origina islas de gran tamaño y bien ordenadas. La ruta basada en elevar la temperatura del electrolito proporciona capas de Bi con mejor calidad cristalina que la anterior, ya que no se daña la superficie del sustrato. Sin embargo, la incorporación de hidróxidos de Bi da lugar a la aparición de una fase amorfa en la película que le impide alcanzar

una mayor calidad cristalina. A pesar de ello, las películas obtenidas son continuas, ya que la evolución de hidrógeno se ve acelerada por el aumento de temperatura, acelerando así mismo la reducción de Bi y aumentando la coalescencia de las islas. Por último, en la ruta voltamétrica se aplica un mayor sobrepotencial para el crecimiento de la película en comparación con la ruta basada en la iluminación del sustrato. Sin embargo, el mejor estado de la superficie en el primer caso, permite obtener una mejor calidad cristalina. Por ello, la rutina voltamétrica es la mejor de las tres rutas para obtener películas de Bi de alta calidad cristalina. Sin embargo, la morfología de la película puede mejorarse modificando el potencial de crecimiento o el modo de crecimiento (potencial continuo o pulsos de potencial), lo que constituye un trabajo futuro.

### 4.3. Readsorción de hidrógeno

Es importante destacar que todas las rutinas detalladas en la sección anterior sólo desbloquean la superficie del n-GaAs momentáneamente. Si tras cualquiera de estas rutinas el sistema permanece otra vez en condiciones de celda abierta (OCP), en oscuridad y a temperatura ambiente, vuelve a producirse la adsorción de protones en la superficie del GaAs. Este hecho ha sido confirmado mediante la realización de dos CVs consecutivas en oscuridad y a 300 K (Figura 4.9), dejando el sistema en condiciones de celda abierta durante 60 s entre el final de la primera CV (CV1) y el comienzo de la segunda CV (CV2). Ambas CVs se han medido de manera idéntica tal y como se indica a continuación. Ambas comienzan en el OCP (100 mV para la CV1 y 107 mV para la CV2) y barren en primer lugar hacia potenciales catódicos hasta  $E_1$  (-0,12 V para el ciclo 1, -0,2 V para el ciclo 2 y -0,6 V para el ciclo 3). A continuación el sentido del barrido se invierte dirigiéndose hacia potenciales anódicos hasta alcanzar  $E_2$  (0,3 V para el ciclo 1, 0,45 V para el ciclo 2 y 0,6 V para el ciclo 3). Por último, se invierte el barrido para volver hacia el OCP, salvo en el ciclo 3 que finaliza en  $E_2$ .



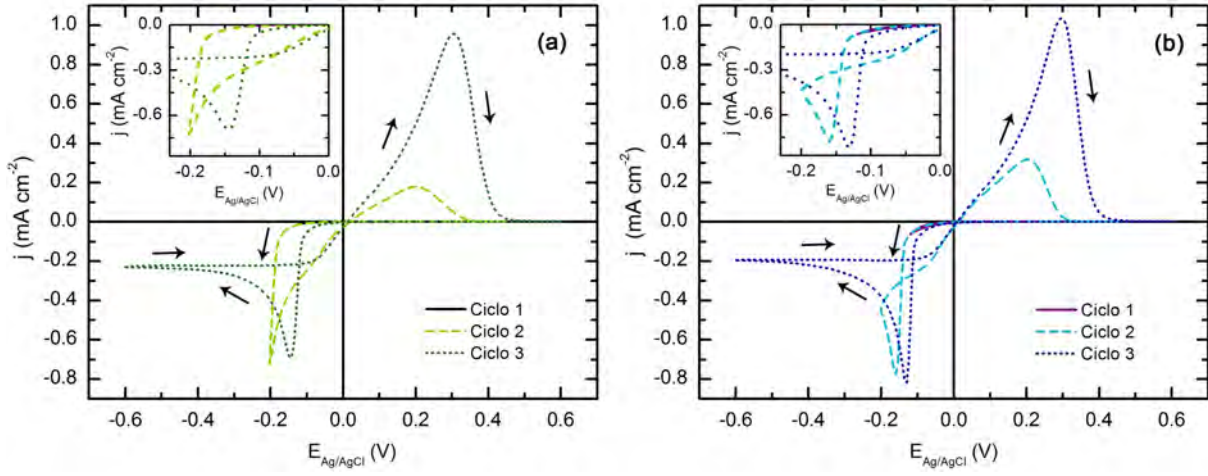


Figura 4.9: a) CV1 realizada en la disolución de  $\text{BiO}^+$  en oscuridad y con una velocidad de barrido de 10 mV/s. b) CV2 realizada de manera análoga a la CV1, 60 s después de que ésta finalizara. El gráfico interno en ambos casos es un aumento de las fases catódicas para observar con mayor claridad los *onset potentials*.

Aunque la CV1 ha eliminado la capa de  $\text{H}_{\text{ads}}$  de la superficie del n-GaAs, la CV2 presenta de nuevo desplazamiento entre sus ciclos, es decir, vuelve a haber bloqueo de la superficie. Puede apreciarse que el *onset potential* del ciclo 3 es similar en ambos casos ( $\approx -110$  mV) con la excepción de un ligero desplazamiento provocado por la variación de pH debido a la reducción de protones tal y como se mencionó en la sección 3.2. Sin embargo, el *onset potential* del ciclo 2 en la CV2 ( $E_{\text{onset}}^{(\text{CV2}, \text{ciclo2})} \approx -135$  mV) es más positivo que el *onset potential* del ciclo 2 de la CV1 ( $E_{\text{onset}}^{(\text{CV1}, \text{ciclo2})} \approx -185$  mV).

Si el tiempo de espera entre el final de la primera CV y el comienzo de la segunda se amplía varios minutos (incluso una hora), el valor del desplazamiento entre ciclos en la segunda CV aumenta hasta alcanzar un valor constante de  $\approx 40$  mV, que sigue siendo menor que el desplazamiento entre ciclos observado en la CV1 ( $\approx 75$  mV).

Este valor constante y menor sugiere que existen dos fuentes de adsorción de hidrógeno. La primera se debe a la transferencia de carga entre sustrato y electrolito cuando ambos son puestos en contacto y el sistema evoluciona hacia el equilibrio electroquímico [44], y la segunda se debe al carácter donador de los estados derivados de los átomos superficiales de As [130]. Cuando el electrodo de n-GaAs se sumerge en el electrolito se produce adsorción de hidrógeno en su superficie debido a ambos procesos. En cambio, cuando la capa de

$H_{ads}$  se desorbe una vez pero el sistema permanece en condiciones de celda abierta, en oscuridad y a temperatura ambiente, se produce una nueva adsorción de hidrógeno, esta vez debida únicamente al segundo proceso. Cuando los protones son adsorbidos debido a los estados derivados de los átomos superficiales de As, el enlace es menos fuerte y, por tanto, es más fácil desorberlos (se requiere menos energía). Este hecho se refleja en el menor *onset potential* del ciclo 2 en la CV2 (-135 mV frente a -185 mV en la CV1). Además, el hecho de que el *onset potential* del ciclo 2 se haga más negativo con el tiempo de espera refleja que la cantidad de  $H_{ads}$  aumenta con el tiempo hasta que la superficie del n-GaAs está completamente cubierta.

## 4.4. Conclusiones

En este capítulo se han propuesto tres rutas distintas para eliminar la capa de hidrógeno adsorbido de la superficie de los electrodos de n-GaAs, con el fin de mejorar la compactación y la calidad tanto cristalina como morfológica de las películas delgadas de Bi crecidas por electrodeposición sobre n-GaAs. En la primera rutina, la temperatura del electrolito se elevó para favorecer la difusión de los átomos de Bi por la superficie del sustrato, y así inducir una mejor colocación de los mismos tratando de favorecer una mejora en la estructura cristalina. Sin embargo, el aumento de temperatura da lugar a la aparición de complejos de hidróxido de Bi en el electrolito que contribuyen a procesos de reducción adicionales. Como resultado, se obtienen películas de Bi continuas pero policristalinas, con la presencia de fases amorfas debido a la incorporación de alguno de estos complejos a la película. La segunda ruta involucra la iluminación del sustrato durante el crecimiento de la película, ya que los huecos fotogenerados rompen los enlaces As-H de la superficie. Sin embargo, la iluminación de sustratos de n-GaAs en medios ácidos provoca su fotocorrosión dando lugar a una intercara rugosa y alterada químicamente que impide el crecimiento de una película con una buena calidad cristalina a pesar de la calidad morfológica, y genera una barrera Schottky no uniforme y puede que con una alta densidad de estados superficiales. Finalmente, se ha propuesto una rutina que consiste en realizar una CV inmediatamente anterior al crecimiento de la película. Esta es la mejor rutina

para desorber el  $H_{ads}$  dado que no daña la superficie del sustrato ni altera su composición química. Además, con ella se obtienen películas delgadas texturadas según la dirección Bi[012] sobre sustratos con un dopado suficientemente bajo como para realizar medidas de transporte. Por último, se ha observado que la adsorción de hidrógeno se produce a través de dos procesos: la transferencia de carga entre el n-GaAs y el electrolito para alcanzar el equilibrio electroquímico, y la interacción de los estados asociados a átomos superficiales de As con los protones del electrolito. Esto hace que el desbloqueo producido por una CV sea momentáneo y exija comenzar el crecimiento de la película de Bi inmediatamente después de realizarla.

## Capítulo 5

# Efecto de la orientación del sustrato en la electrodeposición de Bi

Las propiedades electrónicas de un monocristal están determinadas por su estructura cristalina y composición química, pues son las responsables de su estructura de bandas particular. Sin embargo, cuando se trabaja a escala nanométrica es imprescindible tener en cuenta el efecto de la superficie, ya que ésta contiene un gran porcentaje de los átomos que forman la nanoestructura. La superficie puede considerarse como un defecto extenso que provoca la ruptura de la simetría traslacional del cristal en las tres dimensiones, dando lugar a la aparición de enlaces sin saturar y, por tanto, a estados electrónicos intrínsecos que modifican la estructura de bandas en la superficie. Dependiendo de la orientación cristalográfica de ésta, su composición química será distinta, así como la densidad y geometría de los enlaces sin saturar, dando lugar a distintas variaciones de la estructura de bandas. Debido a esto, cada orientación superficial presenta diferentes propiedades electrónicas y electroquímicas, entre otras [130].

Como se ha mencionado ya en esta tesis, los electrodos semiconductores son más complejos que los electrodos metálicos debido a sus características propiedades electrónicas. Dentro de los semiconductores, los compuestos (como por ejemplo, los del tipo III-V) forman sistemas electroquímicos todavía más complejos que los semiconductores homogéneos (Si o Ge) debido a que están formados por dos tipos de átomos distintos [127]. Como con-

secuencia de la diferencia de afinidad electrónica entre los dos tipos de átomos, el enlace en este tipo de semiconductores es ligeramente iónico. Este carácter iónico implica una mayor densidad electrónica entorno a los átomos del grupo V (As en el caso del GaAs), dotándolos de un carácter donador, mientras que los del grupo III (Ga) presentan un carácter aceptor [131]. Esta característica que tiene lugar en el material masivo, también ocurre en los átomos superficiales. Debido a esto, la orientación de la superficie del sustrato determinará la densidad de estados superficiales donores y aceptores, repercutiendo directamente en sus propiedades electroquímicas ya que influirá, no sólo en la estructura de la doble capa (se favorecerán la atracción y/o adsorción de distintos tipos de iones [48]), sino también en la dirección y el modo de crecimiento (modo capa a capa, 3D o islas, islas sobre una capa plana inicial, o columnar) [132].

El objetivo de este capítulo es estudiar la influencia de la orientación del sustrato en la electrodeposición de capas de Bi de 40 nm. Para ello, se estudiarán las propiedades electroquímicas de dos orientaciones distintas de la superficie de GaAs (110 y 111B) a través de CVs; se observará su efecto en la nucleación de las capas a través de curvas potenciostáticas; y se determinará su influencia en la estructura y calidad cristalina de las películas, así como en su morfología. Por último, se caracterizará eléctricamente la intercalación Bi/GaAs en cada caso. Para poder relacionar los efectos observados con la orientación de cada superficie, es imprescindible emplear sustratos con la misma concentración de portadores, ya que ésta también afecta a las propiedades electroquímicas de los electrodos (Capítulo 2, Figura 2.10.b). En este caso, se han empleado sustratos con una alta concentración de electrones,  $n = (8,5 - 10) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

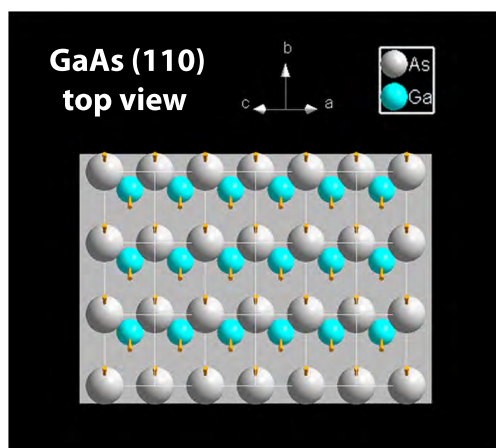
## 5.1. Caracterización electroquímica de los sustratos

En vacío, las superficies experimentan reconstrucciones (reordenación de los átomos superficiales) para minimizar el exceso de energía superficial debida a los enlaces sin saturar. Por el contrario, en medio líquido las superficies no sufren reconstrucción, ya que los enlaces sin saturar son ocupados por iones a través de procesos de adsorción. Debido a esto, los átomos superficiales en un líquido ocuparán posiciones similares a las que

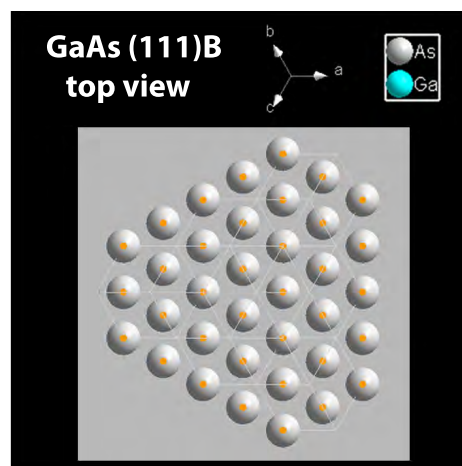
ocuparían en el volumen del material [130]. En el caso concreto de electrodos de n-GaAs en medios acuosos, los principales iones adsorbidos son grupos  $H^+$  u  $OH^-$  a través de enlaces As-H, As-OH y Ga-OH [84].

En la figura 5.1 se muestran las superficies ideales de n-GaAs(110) y (111)B, empleadas en este capítulo, para dar cuenta de las diferencias en composición química y disposición atómica de estas dos orientaciones cristalográficas. El radio de los átomos se ha calculado a partir de los valores del radio iónico y del radio covalente, teniendo en cuenta que los enlaces del GaAs son 70 % covalentes y 30 % iónicos. La superficie con orientación (110) presenta tanto átomos de Ga como de As en una red rectangular, con una densidad de átomos superficiales de  $8,85 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , en los que cada átomo presenta un enlace sin saturar (Figura 5.1.a). La superficie (111)B, en cambio, presenta únicamente átomos de As, encontrándose éstos en una simetría triangular, con una densidad de átomos superficial de  $7,22 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , teniendo de nuevo cada átomo un enlace sin saturar (Figura 5.1.b).

(a)



(b)

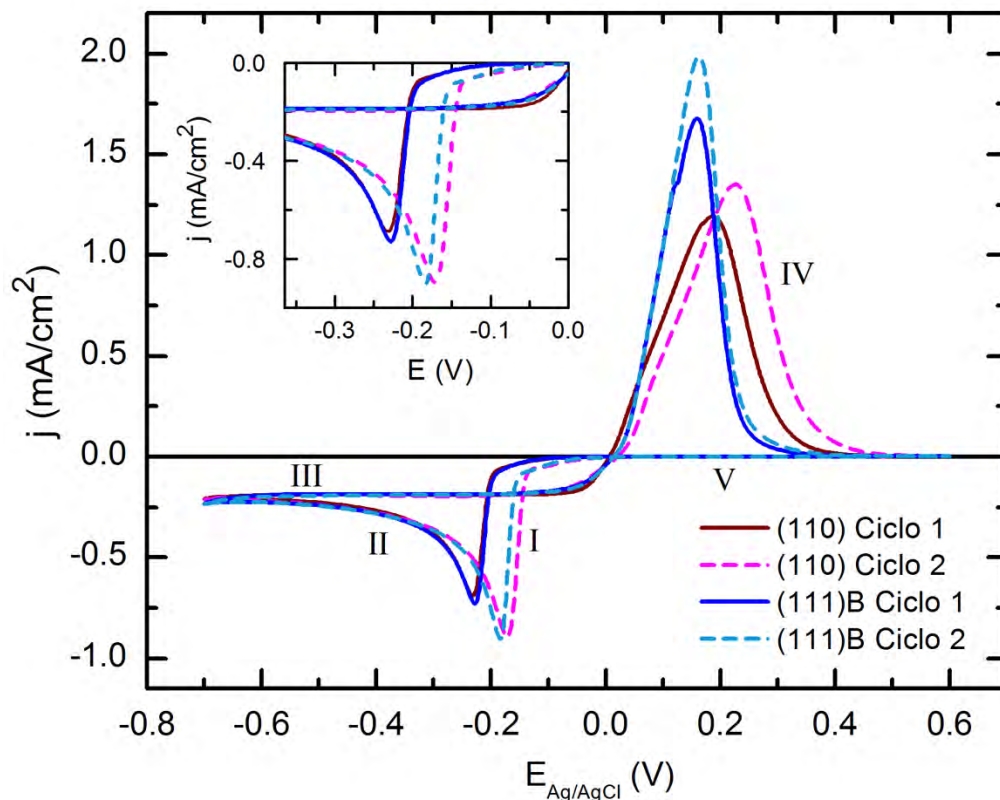


**Figura 5.1:** Representación gráfica obtenida con el programa Diamond 3.1. de la disposición atómica en las superficies de sustratos de n-GaAs a)(110) y b) (111)B.

### 5.1.1. Voltametrías cíclicas

Para estudiar las propiedades electroquímicas de cada orientación superficial se han realizado CV de dos ciclos en cada una de ellas. El primer ciclo se verá afectado por la presencia de  $H_{ads}$  mientras que el segundo sólo reflejará el efecto de la orientación del

sustrato [44, 45]. En la Figura 5.2 se muestran las CVs realizadas sobre cada orientación: ambas comienzan en el OCP (70 mV para ambos sustatos), barren hasta un potencial catódico  $E_1 = -0,7$  V, para posteriormente hacerlo hasta un potencial anódico  $E_2 = -0,6$  V y terminar en el OCP. En ambos casos, la velocidad de barrido es de 10 mV/s y el segundo ciclo se realiza de manera idéntica al primero.



**Figura 5.2:** CVs realizadas sobre sustratos de n-GaAs(110) y (111)B en la disolución de  $\text{BiO}^+$  a 300 K y en condiciones de oscuridad, con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

La fase catódica (tramos I, II y III de la Figura 5.2) es similar para ambas orientaciones, indicando que la cinética de los iones  $\text{BiO}^+$  es semejante en ambos casos. Ambas orientaciones presentan el desplazamiento entre el primer y el segundo ciclo de la CV, indicativo del bloqueo de la superficie por  $\text{H}_{ads}$  [44]. El *onset potential* del primer ciclo tiene el mismo valor en ambas orientaciones (-198 mV), ya que es el potencial de reducción de los protones ( $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -196$  mV). En cambio, el *onset potential* del segundo ciclo es el potencial de reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre la superficie de n-GaAs. Éste es ligeramente

inferior en la orientación (110) (-139 mV) en comparación con la (111)B (-155 mV), indicando que la reducción de iones  $\text{BiO}^+$  sobre ésta última necesita una energía ligeramente superior. Esta característica podría estar relacionada con la menor densidad superficial de enlaces sin saturar presente en esta última orientación.

Aparentemente, la adsorción de hidrógeno es análoga en ambas orientaciones, ya que las CV presentan eficiencias similares. La eficiencia de un ciclo de una CV se define como el cociente entre la carga transferida durante la fase anódica (proporcional al área del pico anódico) y la carga transferida durante la fase catódica (proporcional al área bajo la curva durante dicha fase) en tanto por ciento. En ambos casos, la eficiencia del primer ciclo ( $\approx 70\%$ ) es menor que la del segundo ( $\approx 74\%$ ) debido al bloqueo producido por el  $\text{H}_{\text{ads}}$ .

La fase anódica (tramos IV y V en la Figura 5.2) muestra diferencias más significativas entre ambas orientaciones. Los picos anódicos tienen el mismo área en ambas orientaciones, por lo que la cantidad de Bi disuelto es la misma en ambos casos. Sin embargo, la orientación (111)B presenta unos picos más estrechos en relación a los de la orientación (110), indicando una velocidad de disolución mayor en el primer caso. Esto podría deberse a una menor altura de la barrera Schottky y/o a una mayor densidad de estados superficiales que faciliten el movimiento de electrones del Bi al GaAs, necesario para la disolución de la capa de Bi.

Para obtener más información acerca de la cinética de los iones  $\text{BiO}^+$  en cada superficie se han representado las CVs en escala semilogarítmica, de manera similar a las representaciones Tafel (Figura 5.3). Dado que en la CV aparecen varios procesos redox, cada uno con su potencial de equilibrio, el eje de abscisas se ha mantenido como el potencial aplicado en vez de emplear el sobrepotencial. Por tanto, las corrientes de intercambio de cada proceso se extraerán de la intersección de la curva Tafel con el eje vertical que cruza el mínimo asociado con el potencial de equilibrio de la reacción redox pertinente.



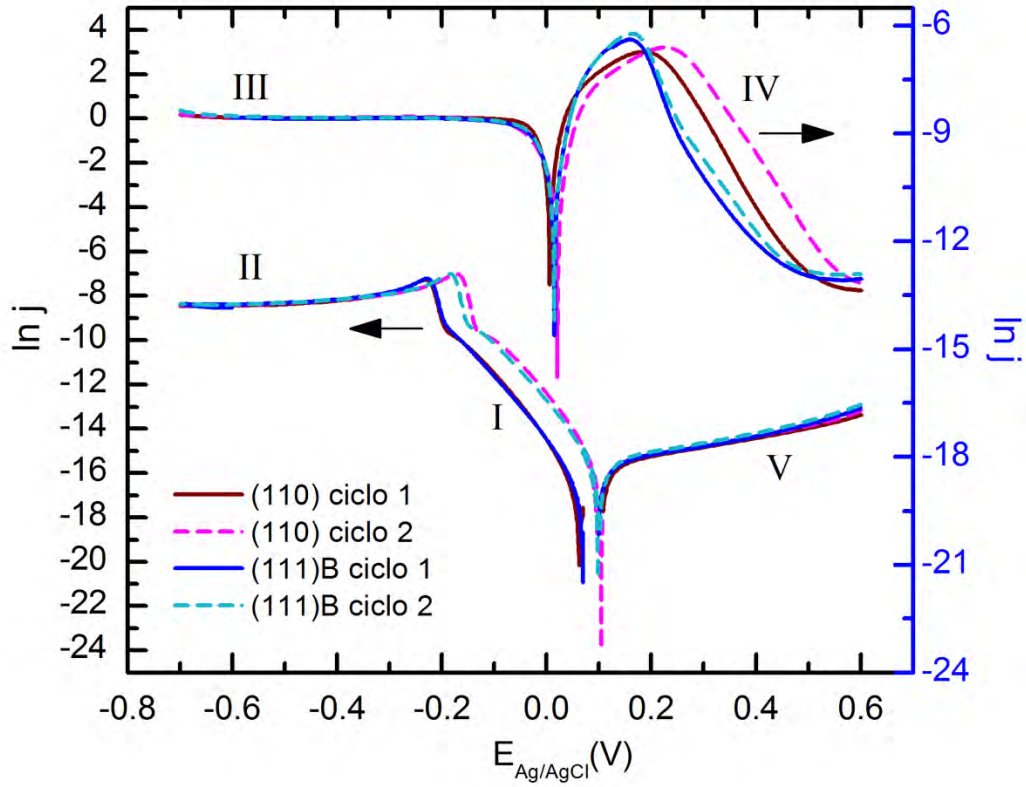


Figura 5.3: Representación Tafel de las CVs mostradas en la Figura 5.2.

Como se explicó en el capítulo 2, el OCP está relacionado con la diferencia entre el potencial  $\phi_{sc}$ , debido a la z.c.e. del semiconductor, y el potencial  $\phi_{dl}$ , debido al dipolo superficial y a la doble capa electroquímica (Figura 2.3). Para ambas orientaciones, el OCP (mínimo entre los tramos I y V, Figura 5.3) en el primer ciclo (70 mV) es menor que en el segundo ciclo (100 mV). Esto se debe a la pasivación de los estados superficiales del GaAs por el  $H_{ads}$  que produce una disminución del potencial asociado al dipolo superficial ( $\chi_{sc}$ ). Por otro lado, en ambas orientaciones la corriente de intercambio obtenida en la zona I es menor en el primer ciclo, indicando una mayor resistencia de transferencia de carga como resultado de la capa de  $H_{ads}$ .

Las regiones II y III en la Figura 5.3 muestran que, para ambas orientaciones y ambos ciclos, se alcanza el mismo valor de corriente límite, ya que ésta está asociada con la resistencia de transferencia de masa a través del electrolito y, por tanto, es característica de éste [46].

El mínimo observado en la transición entre las regiones III y IV en la Figura 5.3 indica el valor del potencial de reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  sobre Bi y es similar para ambas orientaciones ( $E_{\text{BiO}^+/\text{Bi}} \approx 15 \text{ mV}$ ). En la región IV, asociada al proceso de disolución del Bi, se observan dos pendientes diferentes para una misma orientación, lo que indica dos mecanismos distintos de transferencia de electrones del Bi al GaAs que podemos identificar como transporte túnel a través de la barrera Schottky a bajos potenciales, y emisión termoiónica por encima de la barrera a altos potenciales. El transporte túnel es similar en ambas orientaciones, indicando una anchura de barrera similar en ambos casos, lo que es esperable dado que ambos sustratos tienen un dopado muy próximo. En cambio, a altos potenciales, cuando comienza la emisión termoiónica, la orientación (111)B presenta una pendiente mayor que la orientación (110), indicando un coeficiente de transferencia mayor. Como ya hemos comentado, esto puede indicar o bien una altura de barrera menor para dicha orientación como consecuencia de una función de trabajo también menor, o bien una mayor densidad de estados superficiales en la intercara Bi/GaAs. Por último, en la región V todas las CVs son semejantes, indicando que la interacción de las dos superficies con el electrolito es similar.

### 5.1.2. Curvas potencioestáticas

Para poder discriminar entre el efecto del  $H_{ads}$  y el efecto de la orientación del sustrato en el crecimiento de las capas de Bi, se han electrodepositado películas de 40 nm sobre ambas orientaciones, siguiendo dos procedimientos diferentes:

- Procedimiento 1 (Proc. 1): crecimiento a -0,2 V, a 300 K y en condiciones de oscuridad.
- Procedimiento 2 (Proc. 2): realización de una CV de dos barridos como la mostrada en la Figura 5.2 para garantizar la total desorción de la capa de  $H_{ads}$  e inmediatamente después, crecimiento de la película en las mismas condiciones que en el procedimiento 1 [45].

En las películas crecidas según el procedimiento 1 influirán tanto la capa de  $H_{ads}$  como la orientación del sustrato, mientras que en las capas crecidas por el procedimiento 2 tan sólo influirá el segundo efecto.

La Figura 5.4.a muestra las curvas potencioestáticas obtenidas durante el proceso de nucleación de cada película. Todas ellas tienen la forma característica de los crecimientos tridimensionales. El efecto de la capa de  $H_{ads}$  es notable ya que las curvas obtenidas a partir del procedimiento 1 presentan tiempos de inducción y  $t_{máx}$  mayores, así como valores de  $j_{máx}$  menores, que los obtenidos a partir del procedimiento 2. Este comportamiento refleja una nucleación dificultada cuando se usa el procedimiento 1 y que podemos atribuir al bloqueo producido por la capa de  $H_{ads}$  [44,45].

La orientación del sustrato parece tener un efecto menor que el del  $H_{ads}$  en la forma de las curvas y, por consiguiente, en la nucleación de las capas. Podemos observar que todas las curvas tienden al mismo valor de corriente, excepto la muestra depositada sobre GaAs(110) siguiendo el procedimiento 2. La mayor densidad de corriente en este último caso se debe al menor *onset potential* que presenta la reducción de los iones  $BiO^+$  en esta orientación (Figura 5.2), probablemente debido a su mayor densidad de enlaces sin saturar (Figura 5.1.a).

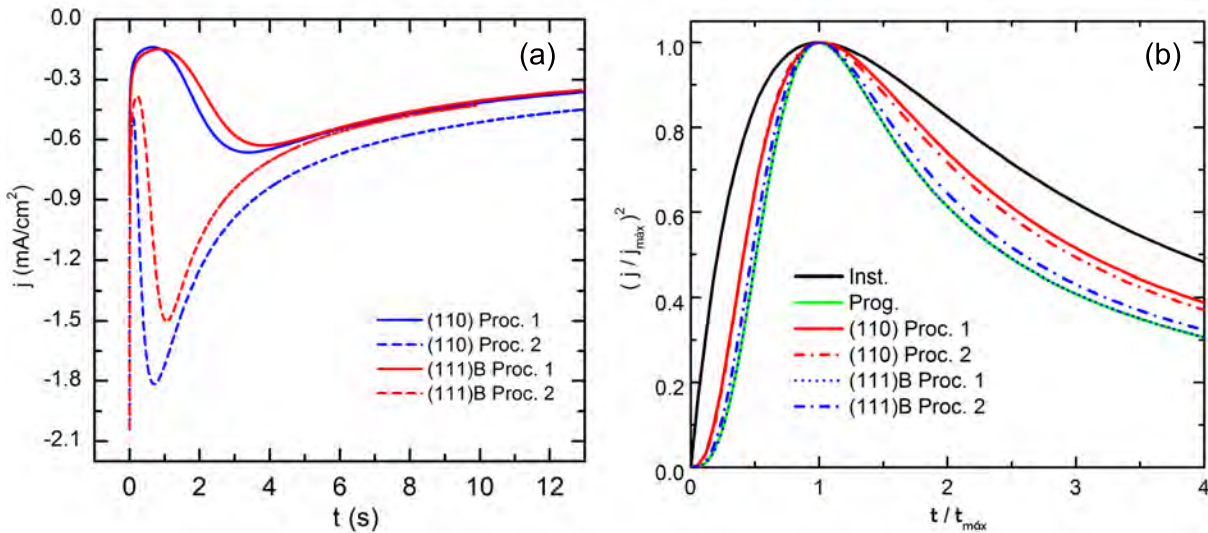


Figura 5.4: (a) Transitorios de corriente obtenidos durante la nucleación de películas de Bi electrodepositadas sobre sustratos de n-GaAs(110) y (111)B siguiendo los procedimientos 1 y 2 descritos en el texto. (b) Curvas de nucleación de la gráfica (a) normalizadas.

Para extraer información cinética del proceso de nucleación en cada caso se han realizado ajustes de los transitorios de corriente experimentales a las expresiones descritas en el capítulo 2 para distintos tipos de nucleaciones. En todos los casos, la corriente de carga de la SEI (zona I de la Figura 2.12) es considerable, por lo que las expresiones asociadas a la nucleación (zona II y III de la Figura 2.12) deberán desplazarse una cantidad proporcional al tiempo de carga de la SEI ( $t_0$ ). Esto obliga a realizar un cambio de variable en dichas ecuaciones ( $t$  por  $t-t_0$ ) de acuerdo con el trabajo de Rigano *et al.* [133]. Para ambas orientaciones y procedimientos, las curvas  $j-t$  se ajustan a la ecuación que describe una nucleación tridimensional controlada por difusión (ec. 2.16), típica de la electrodeposición de películas metálicas sobre sustratos semiconductores [53]. La normalización de las curvas según las ecuaciones 2.18 y 2.19 muestran que la nucleación en la orientación (111)B es claramente progresiva. Sin embargo, las curvas normalizadas para la orientación (110) tienen un comportamiento intermedio, que puede deberse a la presencia de átomos de Ga en esta superficie.

## 5.2. Caracterización estructural y morfológica de las películas

Para estudiar la calidad cristalina de las capas se han llevado a cabo distintas medidas de XRD. En primer lugar, dado el bajo espesor de las capas, se han realizado medidas asimétricas de GIXRD (Figura 5.5). Tal y como se explicó en el capítulo 2, esta configuración aumenta la señal difractada procedente de la capa delgada y disminuye la procedente del sustrato, permitiendo la detección de señales tenues asociadas a planos cristalinos con bajo factor de forma o que no sean abundantes en la película delgada. En todas las películas, los patrones de GIXRD muestran sólo algunas reflexiones de la fase romboédrica del Bi, indicando la presencia de una textura paralela a la superficie del sustrato [108]. En ambas orientaciones se observa una disminución de número de picos cuando se emplea el procedimiento 2, indicando una mejor calidad cristalina en este caso.

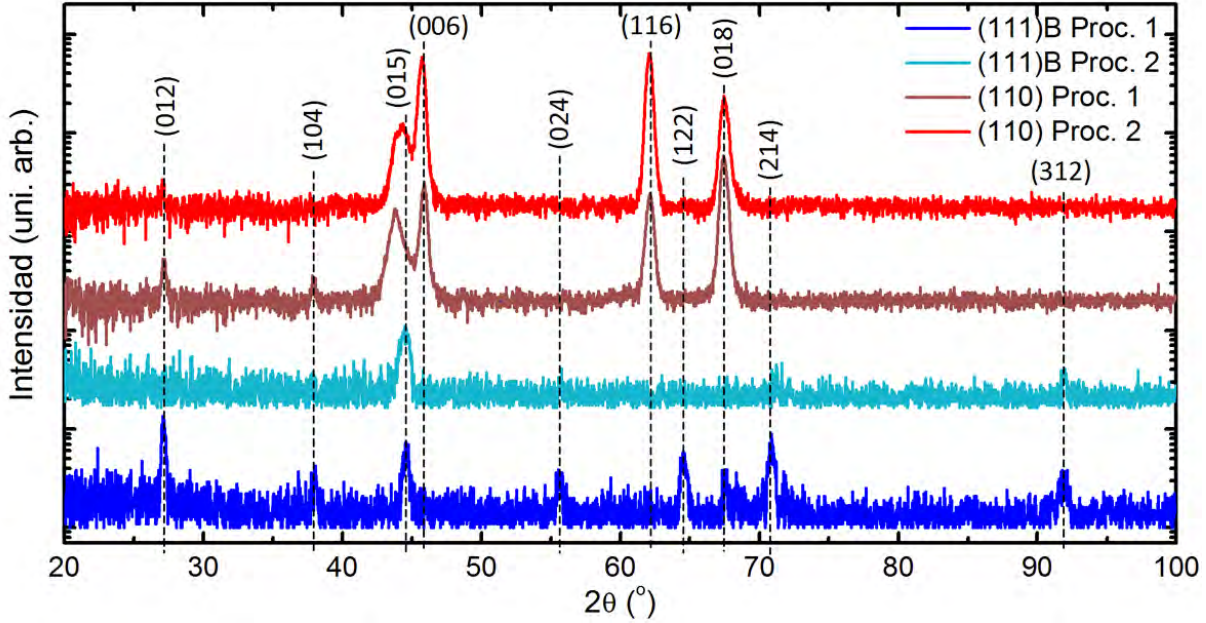


Figura 5.5: Patrones de GIXRD realizados sobre películas de Bi de 40 nm crecidas en sustratos de GaAs(110) y (111)B siguiendo los dos procedimientos de crecimiento detallados en el texto. Las líneas discontinuas indican la posición de las reflexiones de Bragg del Bi en fase romboédrica (tabla ICDD 00-044-1246) coincidentes con los picos observados.

Para determinar la orientación preferente de las muestras, se han realizado medidas simétricas (Bragg-Brentano) aplicando un *offset* entre la dirección de incidencia y la dirección difractada para evitar las reflexiones del sustrato (Figura 5.6). En todos los casos, la película de Bi presenta una orientación preferente, tal y como sugerían las medidas de GIXRD. En el caso de las películas crecidas sobre la orientación (111)B, la capa de Bi presenta una textura (012) paralela a la superficie del sustrato, mientras que las películas crecidas sobre la orientación (110) presentan una textura (018). En este último caso, la película obtenida con el procedimiento 1 presenta también una pequeña contribución de la reflexión (012) que indica un mayor desorden cristalino, en consonancia con las medidas de GIXRD.

Una vez determinada la textura de las distintas capas, es necesario estudiar su uniformidad cristalina para determinar su calidad estructural tanto dentro como fuera del plano. Para caracterizar la uniformidad fuera del plano se han realizado curvas *rocking* en torno a las reflexiones de Bragg asociadas con la textura de la capa: Bi(018) para el caso

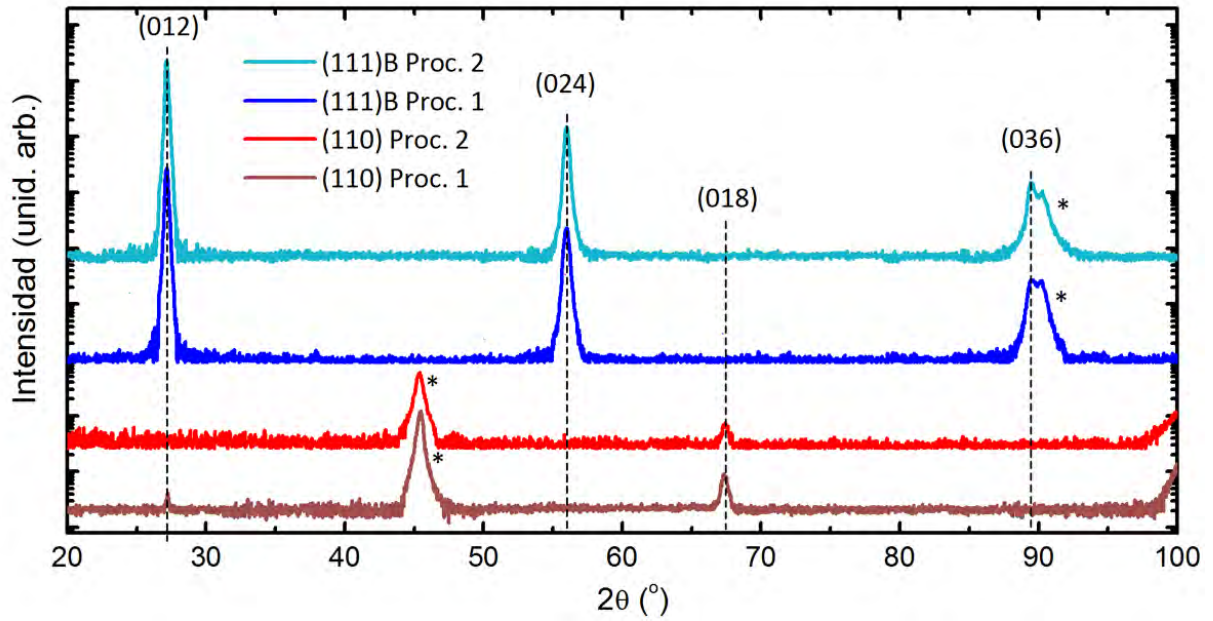
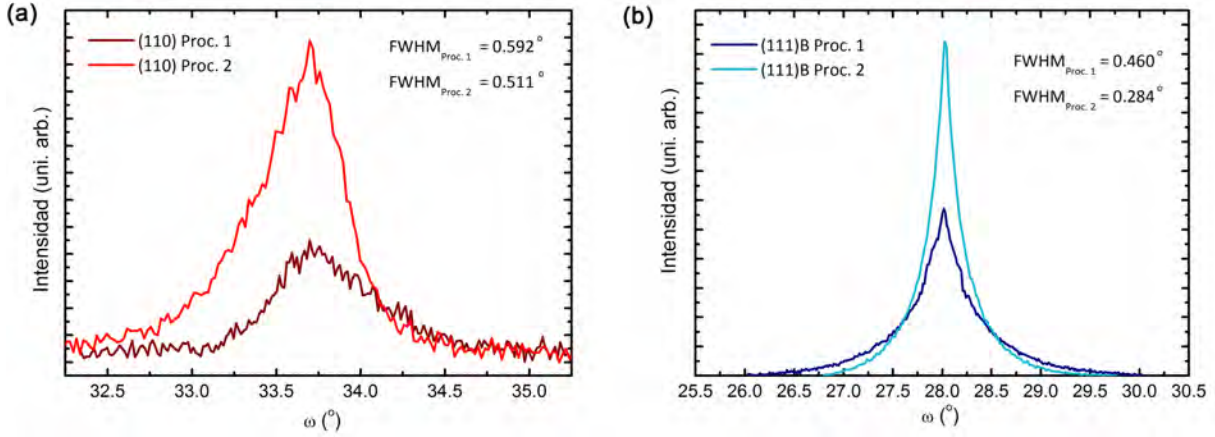


Figura 5.6: Patrones de XRD realizados sobre películas de Bi de 40 nm crecidas en sustratos de GaAs(110) y (111)B siguiendo los dos procedimientos de crecimiento detallados en el texto. Las líneas discontinuas indican la posición de las reflexiones de Bragg del Bi en fase romboédrica (tabla ICDD 00-044-1246) coincidentes con los picos observados. Se han marcado con un asterisco (\*) las reflexiones asociadas al GaAs.

de GaAs(110) y Bi(024) para el caso de GaAs(111)B (Figura 5.7). Hay que destacar que se ha empleado la reflexión Bi(024) en vez de la Bi(012) debido a la proximidad de ésta última con la reflexión GaAs(111), lo que deriva en una superposición de ambas señales. En cambio, las reflexiones Bi(024) y GaAs(222) están suficientemente separadas como para poder realizar la curva *rocking* en cada una de ellas de manera independiente. Las medidas realizadas en las capas de Bi crecidas según el procedimiento 2 presentan una intensidad mayor que las crecidas por el procedimiento 1, indicando una mejor calidad cristalina en el primer caso. La inclinación promedio de los granos de Bi(018) con respecto a la superficie (110) disminuye de  $0,6^\circ$  a  $0,5^\circ$  al pasar del procedimiento 1 al 2, indicando una ligera mejora en la disposición de los cristales de Bi con respecto al sustrato. En el caso de los cristales de Bi(024) se observa la misma tendencia, con una disminución de  $0,46^\circ$  a  $0,28^\circ$ . Es destacable que para la orientación (111)B se obtienen mejores resultados que para la (110), para ambos procedimientos, siendo mejores aún los resultados obtenidos para el procedimiento 2.

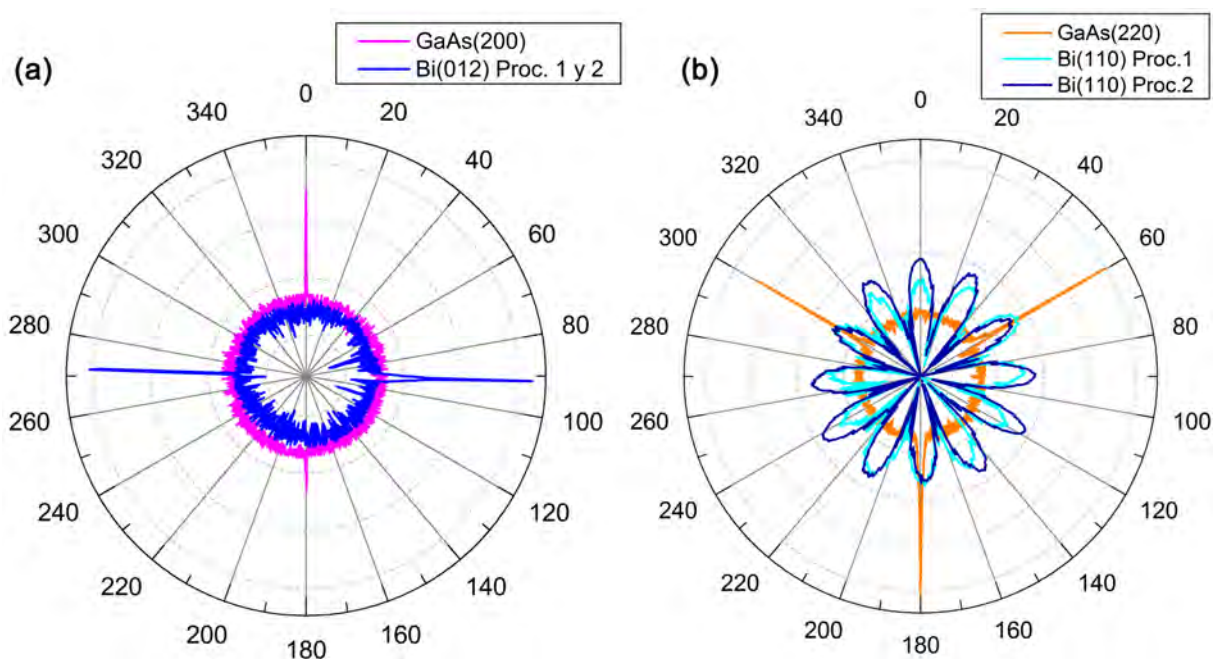




**Figura 5.7:** Curvas rocking realizadas en torno a las reflexiones Bi(018) para las capas crecidas sobre GaAs(110), y en torno a la reflexión Bi(012) para las capas crecidas sobre GaAs(111)B.

La uniformidad cristalina de las muestras dentro del plano ha sido caracterizada mediante medidas azimutales realizadas sobre las reflexiones asimétricas más intensas (Figuras 5.8). Es necesario realizar estas medidas tanto en la capa como en el sustrato para establecer las direcciones cristalográficas que son paralelas entre sí. En el caso de las películas con textura Bi(018) crecidas sobre GaAs(110), se han seleccionado las reflexiones Bi(012) y GaAs(200), respectivamente (Figura 5.8.a). Tanto la capa de Bi como el sustrato de GaAs muestran únicamente dos reflexiones, de acuerdo con la simetría biaxial de éstas, lo que confirma una única colocación de los granos de Bi con respecto a la superficie de GaAs(110). Dado que la FWHM de estos picos es de  $0,3^\circ$ , se puede concluir que la mosaicidad de los granos de Bi(018), al igual que la del sustrato monocristalino de GaAs, es despreciable. Por otro lado, teniendo en cuenta que las reflexiones de la capa de Bi están rotadas  $90^\circ$  con respecto a las del GaAs y que ambos planos presentan una simetría rectangular, podemos deducir que las direcciones  $[48\bar{1}]$  y  $[100]$  del Bi(018) son paralelas a las direcciones  $[001]$  y  $[1\bar{1}0]$  del GaAs(110), respectivamente (Figura 5.9). Tomando los parámetros del material masivo, las direcciones verticales en la Figura 5.9 presentan una diferencia entre sus distancias interatómicas del 3 %, mientras que las direcciones horizontales presentan una diferencia del 13 % (Tabla 5.1). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores [43, 88]. Teniendo en cuenta la geometría y densidad de los enlaces si saturar del plano Bi(018) (simetría rectangular, tres enlaces sin saturar por

átomo) y del plano GaAs(110) (simetría rectangular, un enlace sin saturar por átomo), parece claro que los átomos de Bi forman enlace tanto con los átomos de As como con los átomos de Ga, colocándose en el centro del triángulo formado por los dos átomos de As situados en los vértices de la celda superficial rectangular y el átomo de Ga más próximo a ellos.



**Figura 5.8:** Patrones de difracción azimutales realizados (a) en torno a las reflexiones Bi(012) y GaAs(200) para el caso de capas de Bi crecidas sobre GaAs(110), y (b) en torno a las reflexiones Bi(110) y GaAs(220) para el caso de capas de Bi crecidas sobre GaAs(111)B.

Orientación	GaAs(110)		Bi(018)	
Direcciones	[0 0 1]	[1 $\bar{1}$ 0]	[4 8 $\bar{1}$ ]	[1 0 0]
Distancia entre átomos (Å)	5,65	4,00	5,49	4,55

**Tabla 5.1:** Distancia entre átomos en las distintas direcciones de los planos GaAs(110) y Bi(018) para materiales masivos obtenidos a partir del programa Diamond 3.

En el caso de las capas con textura Bi(012) crecidas sobre GaAs(111)B, se han seleccionado las reflexiones Bi(110) y GaAs(220), respectivamente (Figura 5.8.b). En este caso se observan tres reflexiones para el GaAs, de acuerdo con la simetría de su reflexión (220), mientras que la capa de Bi presenta 12 reflexiones equiespaciadas 30°. Dado que la reflexión Bi(110) tiene una simetría triple, la presencia de 12 picos indica cuatro orientaciones



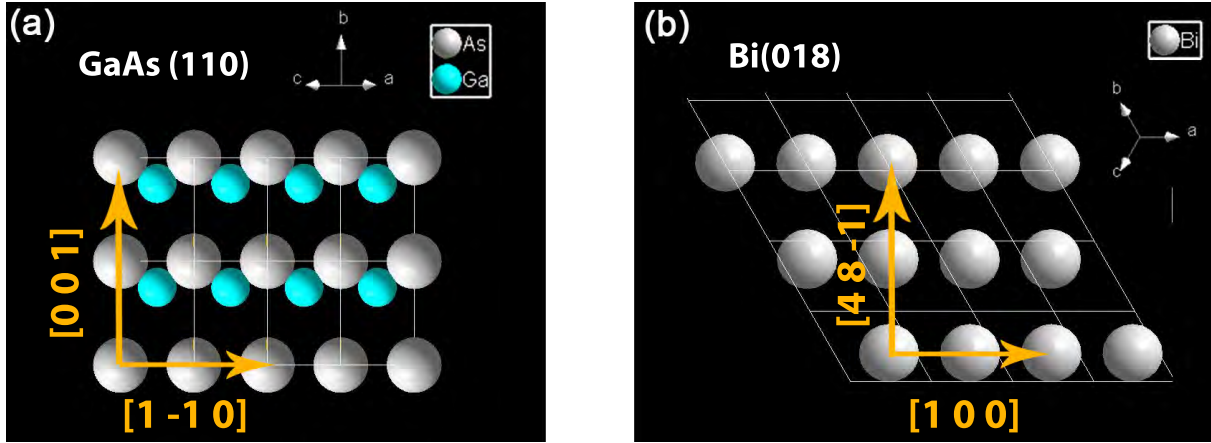


Figura 5.9: Red cristalina de la superficie (a) GaAs(110) y (b) Bi(018).

posibles de los cristales de Bi con respecto a la superficie del sustrato con una rotación relativa de  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $90^\circ$ . Teniendo en cuenta estos valores, podemos determinar que la dirección  $\text{Bi}[2\bar{2}1]$  es paralela a las direcciones  $\text{GaAs}[1\bar{1}0]$  y  $\text{GaAs}[0\bar{1}1]$ , mientras que la dirección  $\text{Bi}[\bar{4}\bar{2}1]$  es paralela a las direcciones  $\text{GaAs}[1\bar{2}1]$  y  $\text{GaAs}[\bar{1}\bar{1}2]$  (Figura 5.10). Como se puede observar, las direcciones del GaAs mencionadas forman ángulos de  $30^\circ$  entre sí. Estas capas de Bi presentan una mosaicidad considerable, ya que la FWHM de los picos  $\text{Bi}(110)$  es de  $11,6^\circ$  en el caso del procedimiento 1 y de  $10^\circ$  en el caso del procedimiento 2. Esta alta dispersión dentro del plano puede explicarse a partir del ángulo de aproximadamente  $86^\circ$  entre las direcciones  $\text{Bi}[2\bar{2}1]$  y  $\text{Bi}[\bar{4}\bar{2}1]$ . Ya que estas orientaciones tienden a colocarse paralelas a las direcciones  $\text{GaAs}[1\bar{1}0]$  y  $\text{GaAs}[\bar{1}\bar{1}2]$ , las cuales forman un ángulo de  $90^\circ$  entre sí, los granos de Bi basculan  $\pm 4^\circ$  en torno a dichas direcciones, dando lugar a una dispersión en la colocación de los granos dentro del plano de aproximadamente  $8^\circ$ . En este caso, tanto los átomos de Bi del plano (012) como los átomos de GaAs del plano (111), tienen un enlace sin saturar.

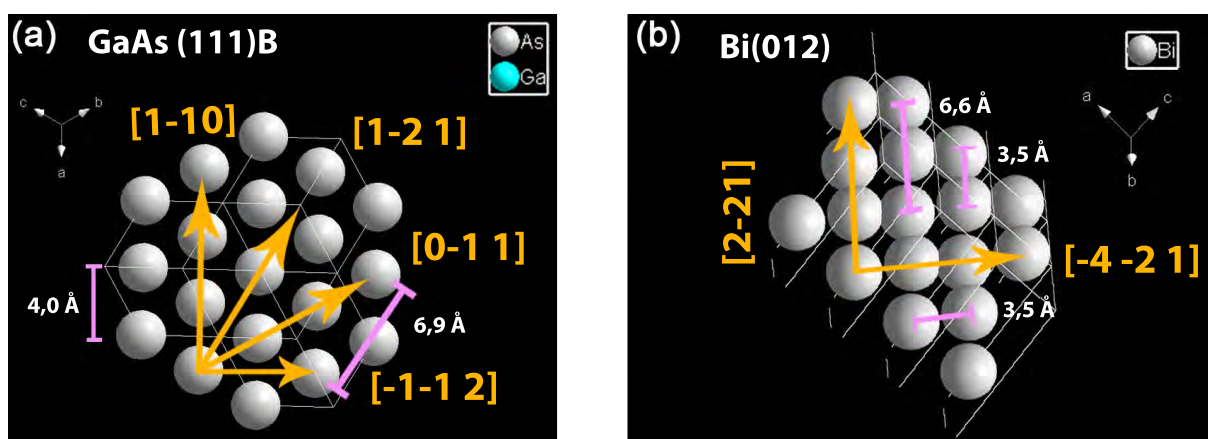


Figura 5.10: Red cristalina de la superficie (a) GaAs(111)B y (b) Bi(012).

Orientación	GaAs(111)B		Bi(012)	
Direcciones	$[1\bar{1}0]$ y $[0\bar{1}1]$	$[1\bar{2}1]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$	$[2\bar{2}1]$	$[4\bar{2}1]$
Distancia interatómica (Å)	4,00	6,90	3,52/3,08	6,57

Tabla 5.2: Distancia entre átomos en las distintas direcciones de los planos GaAs(111)B y Bi(012) para materiales masivos obtenidos a partir del programa Diamond 3.

Teniendo en cuenta el menor número de reflexiones observadas en los patrones de GIXRD y las menores FWHM obtenidas tanto para las curvas *rocking* como para las medidas azimutales, podemos concluir que el procedimiento 2 es el que aporta una calidad cristalina mayor en ambas superficies de GaAs, como resultado de una mejor nucleación debida a la ausencia de  $H_{ads}$  sobre la superficie del sustrato en el inicio del crecimiento. El efecto de la orientación del sustrato en el crecimiento de las capas de Bi también es claro. Éste determina la textura de las películas de Bi, así como su calidad dentro y fuera del plano. En el caso de la orientación (110), las capas de Bi presentan una textura (018) con una alta calidad dentro del plano pero menor calidad fuera de éste. En cambio, la orientación (111)B favorece una textura (012) en las capas de Bi, con una alta calidad fuera del plano pero una gran mosaicidad.

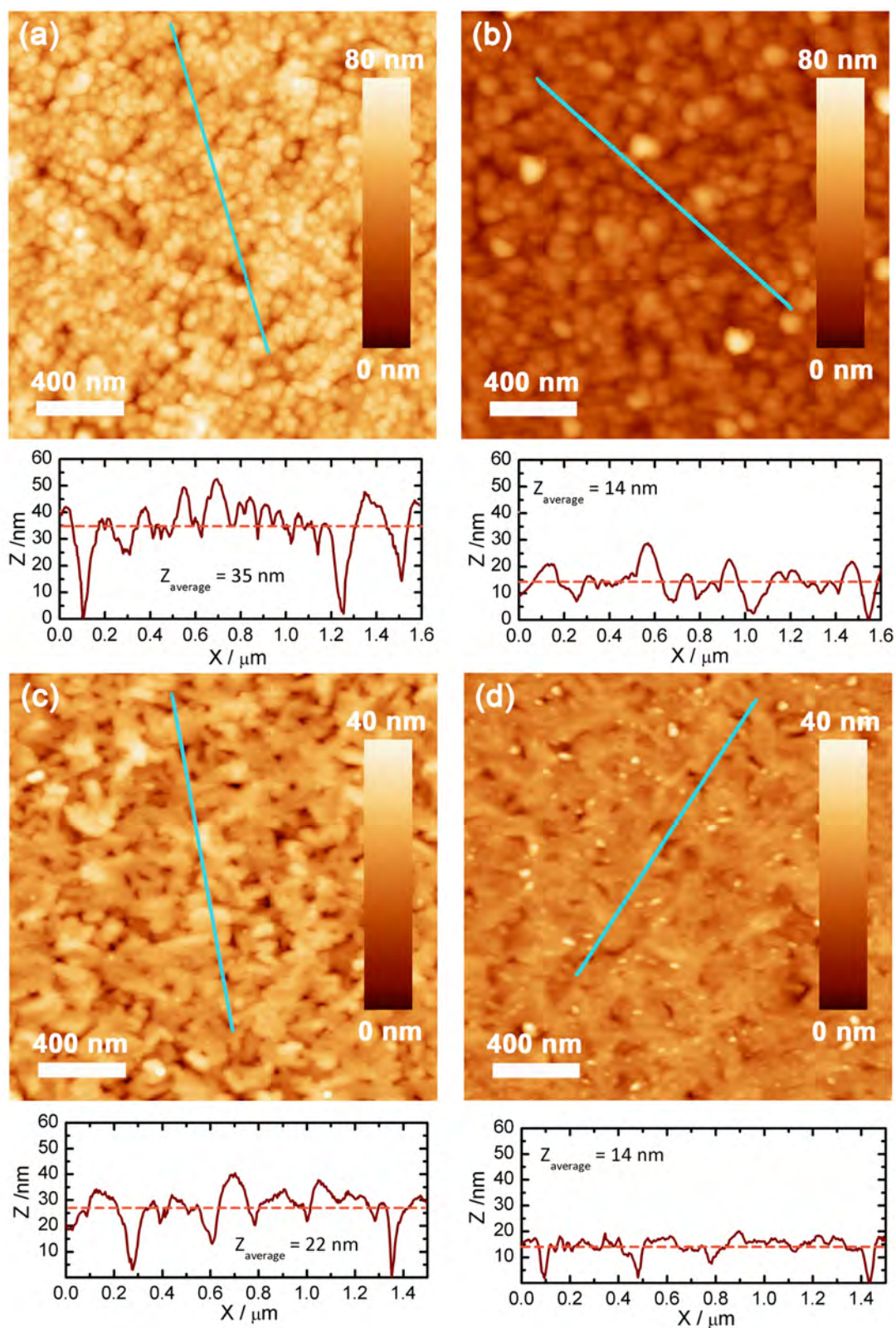


Figura 5.11: Imágenes de AFM de las capas de Bi de 40 nm de espesor crecidas sobre sustratos de n-GaAs(110) siguiendo el procedimiento (a) 1 y (b) 2, y sobre sustratos de n-GaAs(111)B siguiendo el procedimiento (c) 1 y (d) 2.

A partir de imágenes de AFM se observa que todas las películas presentan una morfología de acuerdo con una nucleación y crecimiento tridimensional (Figura 5.11), corroborando los resultados obtenidos a partir de las curvas potenciostáticas. En términos generales, la morfología de las capas depende de la orientación del sustrato independientemente del procedimiento empleado para su crecimiento, debido al distinto desacoplo del parámetro de red entre la capa de Bi y el sustrato de GaAs en cada caso. Las capas crecidas sobre la orientación (110) presentan islas redondeadas con una rugosidad considerable, en consonancia con la mayor inclinación promedio de sus cristales con respecto a la superficie del GaAs. Las películas crecidas sobre la orientación (111)B, en cambio, presentan islas alargadas y una menor rugosidad dada la mayor calidad cristalina de estas capas dentro del plano. Los perfiles de profundidad muestran que, en ambas orientaciones, el grado de compactación de la película aumenta cuando se emplea el procedimiento 2, ya que el procedimiento 1 deja zonas del sustrato sin cubrir como consecuencia del  $H_{ads}$  [44] (Figura 5.11.a y c). Además de mejorar la compactación, el procedimiento 2 disminuye la rugosidad rms de las capas en un 12-20 % aproximadamente (Tabla 5.3). Por tanto, se puede concluir que el procedimiento utilizado afecta a la compactación y rugosidad de las capas, mientras que la orientación afecta a su morfología.

Orientación	(110)		(111)B	
Procedimiento	Proc. 1	Proc. 2	Proc. 1	Proc. 2
Rugosidad rms (nm)	7,3	5,8	4,1	3,6

**Tabla 5.3:** Valores de rugosidad rms obtenidos para cada capa de Bi en función de la orientación del sustrato y el procedimiento seguido en el crecimiento.

### 5.3. Caracterización eléctrica de la intercara

Por último, se ha realizado la caracterización eléctrica de la intercara Bi/GaAs para los cuatro casos estudiados a 290 K, mediante medidas I-V y C-V realizadas sobre diodos fabricados en las películas según se describe en el capítulo 2.

En primer lugar, se han realizado medidas C-V sobre diodos de Au/Cr/GaAs para confirmar la concentración de electrones de los sustratos (ec. 2.30). En todos los casos, los valores obtenidos concuerdan con los indicados por el fabricante:  $n = 9,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en

el caso de la orientación (110) y  $n = 8,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en el caso de la orientación (111)B. Dado que el nivel de portadores es superior a la densidad de estados efectiva de la banda de conducción ( $N_C = 4.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para el GaAs), los sustratos están degenerados en ambos casos.

A continuación, se han realizado medidas C-V sobre los diodos Bi/GaAs para extraer el potencial de bandas planas ( $\phi_{fb}$ ) a partir de las curvas  $C^{-2}$  - V, tal y como se explicó en el capítulo 2 (Figura 5.12.a). Sin embargo, dado que los sustratos empleados están degenerados, es necesario modificar la ecuación 2.31 según lo establecido por Goodman y Perkins [134], siempre y cuando la unión cumpla tres condiciones: (1)  $E_{C,s} - E_C \gg k_B T$ , (2)  $\phi_B$  siga siendo suficientemente grande a pesar de la disminución sufrida por la penetración del nivel de Fermi en la BC, y (3) las impurezas donoras no sean profundas. A partir de este modelo, se obtiene que la relación entre la pendiente de las curvas  $C^{-2}$ -V y el nivel de portadores es la misma que en el caso de un semiconductor no degenerado (ecuación 2.30). En cambio, el potencial de bandas planas vendrá dado por:

$$\phi_{fb} = -V_{r,0} + \frac{KkT}{q} \quad (5.1)$$

donde K es igual a:

$$K = \ln[1 + 2\exp(\eta)] + \frac{\frac{2}{3}F_{\frac{3}{2}}(\eta)}{[1 + 2\exp(\eta)] \cdot F_{\frac{1}{2}}(\eta)} \quad (5.2)$$

Los términos  $\eta$  y  $\eta_D$  son el nivel de Fermi reducido ( $\frac{E_C - E_F}{kT}$ ) y el nivel reducido de las impurezas donoras ( $\frac{E_D - E_C}{kT}$ ), respectivamente. Las funciones  $F_{i/2}$ , denominadas integrales de Fermi, pueden aproximarse a las siguientes expresiones obtenidas por Aymeric-Humet *et al.* [135] [136]:

$$F_j(\eta) = [e^{-\eta} + \xi_j(\eta)]^{-1} \quad (5.3)$$

donde

$$\xi_{1/2}(\eta) = 3\sqrt{\pi/2} \cdot [(\eta + 2, 13) + (|\eta - 2, 13|^{2,4} + 9, 6^{5/12})]^{-3/2} \quad (5.4)$$

$$\xi_{3/2}(\eta) = 15 \cdot \frac{\pi}{2} \cdot [(\eta + 2, 64) + (|\eta - 2, 64|^{2,25} + 14, 9^{4/9})]^{-5/2} \quad (5.5)$$

Como puede deducirse de la ecuación 5.2, es necesario determinar la posición del nivel de Fermi, así como la posición de las impurezas del sustrato, con respecto al fondo de la banda de conducción para poder determinar el potencial de bandas planas. Para determinar la posición del nivel de Fermi se recurre al nivel de portadores de cada sustrato y a la estadística de Fermi-Dirac:

$$n = N_C \cdot F_{1/2}(\eta) \quad (5.6)$$

A partir del valor obtenido para la integral de Fermi y la aproximación de Nilsson [136], se determina la posición del nivel de Fermi:

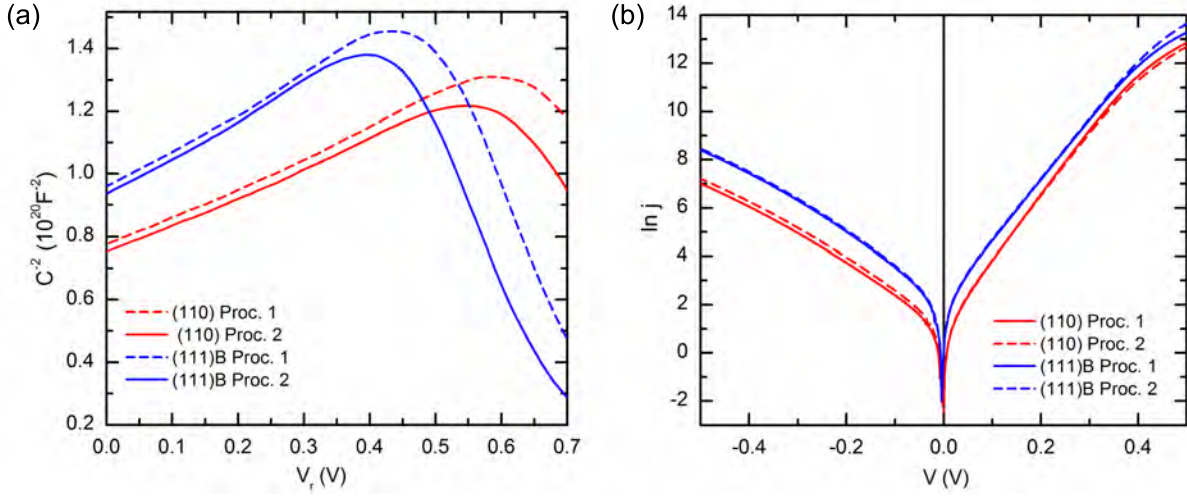
$$\eta = \frac{\ln F_{1/2}}{1 - F_{1/2}^2} + \frac{\frac{3\sqrt{\pi}F_{1/2}}{4}^{2/3}}{1 + 0.24 + 1.08 \cdot \frac{3\sqrt{\pi}F_{1/2}}{4}^{2/3 - 2}} \quad (5.7)$$

Por otro lado, para obtener la posición del nivel de las impurezas donoras con respecto del fondo de la banda de conducción del semiconductor, se recurre al cálculo más sencillo basado en el modelo del átomo hidrogenoide [60]. Según éste, la energía de ionización de las impurezas donoras, puede obtenerse sustituyendo la masa del electrón ( $m_0$ ) y la permitividad del vacío ( $\epsilon_0$ ) por la masa efectiva de los electrones ( $m^*$ ) y la permitividad del semiconductor ( $\epsilon_s$ ):

$$E_C - E_D = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_s} \cdot \frac{m^*}{m_0} \cdot E_H \quad (5.8)$$

donde  $E_H$  es la energía de ionización del átomo de hidrógeno (13,6 eV). Para el caso de impurezas donoras de Si, situadas en posiciones sustitucionales del Ga en la red del GaAs, se obtiene una energía de ionización de 5,3 meV, valor muy similar al valor obtenido por otros autores (6 meV) [137]. Esto indica que dichas impurezas no son profundas, cumpliéndose así la condición (3) del modelo de Goodman y Perkins.





**Figura 5.12:** a) Curvas  $C^{-2}$ - $V$  y b)  $\ln j$  -  $V$ , realizadas en los diodos Bi/GaAs en función de la orientación del sustrato y del procedimiento empleado para el crecimiento de la capa de Bi.

Ajustando linealmente las curvas de la Figura 5.12.a y haciendo uso de la ecuación 5.1 se ha obtenido el potencial de bandas planas de la unión Schottky para cada orientación y procedimiento empleado (Tabla 5.4). Teniendo en cuenta estos valores y la posición del nivel de Fermi con respecto al fondo de la BC, se ha determinado la altura de la barrera Schottky ( $\phi_b^{CV}$ ) para cada caso empleando la ecuación 2.32. Los valores obtenidos para la altura de barrera son similares, aunque ligeramente superiores, a los obtenidos por otros autores [41, 88]. Como se desprende de la tabla 5.4, la orientación del sustrato, así como el procedimiento realizado durante el crecimiento, influyen en el valor de la altura de la barrera Schottky. Las capas crecidas empleando el procedimiento 1 presentan alturas de barrera en torno al 2-3 % superiores a las crecidas según el procedimiento 2 para las dos superficies. Dado que estas capas crecieron sobre una superficie de GaAs bloqueada por  $H_{ads}$ , este aumento de barrera puede deberse muy probablemente a la presencia de  $H_{ads}$  atrapado en la intercara Bi/GaAs. Este comportamiento concuerda con lo observado por otros autores y es atribuido a una pasivación de los enlaces superficiales de la intercara Bi/GaAs por parte de los átomos de hidrógeno monoatómico [52, 87]. Esto contribuye a modificar el dipolo superficial, contribuyendo a un aumento de la altura efectiva de la barrera Schottky. Por otro lado, las capas crecidas sobre GaAs(110) presentan valores superiores en torno al 7 % a los obtenidos en las capas crecidas sobre GaAs(111)B,

probablemente debido a la mejor colocación de los cristales Bi(018) dentro del plano de GaAs(110) (Figura 5.8.a). En cambio, la mosaicidad de las capas de Bi crecidas sobre GaAs(111)B lleva asociada una mayor densidad de fronteras de grano y, por tanto, de estados superficiales que contribuyen a disminuir la altura efectiva de la barrera Schottky [60]. Esto concuerda con el comportamiento observado en las CV, donde la disolución del Bi era más rápida en la orientación (111)B y se relacionó con una menor altura efectiva de la barrera Schottky.

Orientación	(110)		(111)B	
Procedimiento	Proc. 1	Proc. 2	Proc. 1	Proc. 2
$(E_F - E_C)$ (meV)	40,7	40,7	36,0	36,0
$q\phi_{fb}$ (eV)	0,904	0,875	0,832	0,816
$q\phi_b^{CV}$ (eV)	0,863	0,834	0,796	0,780

**Tabla 5.4:** Valores del nivel de Fermi con respecto del borde de la banda de conducción ( $E_F - E_C$ ), del potencial de bandas planas ( $\phi_{fb}$ ) y de la altura de barrera ( $\phi_b$ ) de diodos Bi/GaAs, en unidades de energías todos ellos, en función de la orientación del sustrato y del procedimiento empleado en el crecimiento de las capas de Bi.

Para ampliar la caracterización eléctrica de la intercara Bi/GaAs, y confirmar los resultados obtenidos a partir de las medidas C-V, se han realizado medidas I-V en todos los casos (Figura 5.12.b). Como se explicó en el capítulo 2, el transporte de electrones a través de una barrera Schottky donde el semiconductor sea n-GaAs con una concentración de portadores  $n > 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , se producirá según la teoría de emisión termoiónica y de campo (TFE) [112]. Dada la expresión que describe las características I-V en dicho caso (ec. 2.33), se realizarán ajustes no lineales empleando el algoritmo de Marquardt-Levenberg. Para obtener coeficientes de correlación próximos a la unidad, es necesario dejar la masa efectiva de los electrones como parámetro libre. Este hecho está de acuerdo con otros trabajos donde afirman que la masa efectiva de los portadores que atraviesan una barrera túnel puede verse afectada por el desorden cristalográfico, dando lugar a valores menores que los de la masa efectiva en el volumen del semiconductor [138]. En nuestro caso, los valores de  $m_t$  obtenidos a partir de los ajustes no lineales, son menores en el caso de la orientación (111)B. Esto concuerda con los resultados obtenidos a partir del análisis de XRD, ya que las capas de Bi crecidas sobre GaAs(111)B son las que presentan mayor



mosaicidad dentro del plano y, por tanto, mayor densidad de fronteras de grano. Por el contrario, las capas crecidas sobre la orientación (110), a pesar de tener una mosaicidad despreciable, presentaban una menor calidad cristalina fuera del plano. En ambos casos, los defectos de la estructura cristalina de la capa podrían ser la causa de los bajos valores obtenidos para la masa efectiva de los portadores al atravesar la barrera Schottky por efecto túnel.

	(110)		(111)B	
<b>Procedimiento</b>	Proc. 1	Proc. 2	Proc. 1	Proc. 2
$q\phi_b^{IV}$ (eV)	0,835	0,843	0,838	0,833
$m_t/m_0$	0,0277	0,0252	0,0195	0,0193

**Tabla 5.5:** Valores de la altura de barrera y de la masa efectiva de los electrones obtenida a partir de medidas I-V realizadas en diodos Bi/GaAs en función de la orientación del sustrato y del procedimiento empleado en el crecimiento de las capas de Bi.

Los valores obtenidos para la altura de barrera mediante curvas I-V son, en general, distintos de los obtenidos a partir de las medidas C-V. Este comportamiento ha sido observado a temperatura ambiente por un gran número de autores y achacado a dos efectos principalmente. Por un lado, el transporte de electrones a través de la barrera produce efectos de carga imagen que afectan a las medidas I-V pero no a las C-V. Por otro lado, cuando la intercara no es completamente homogénea, aparece una distribución de alturas de barrera que pueden desviar el comportamiento de la curvas I-V de los modelos teóricos que tienen en cuenta una unión uniforme y abrupta con un valor fijo de la altura de barrera. Sin embargo, en el caso de las C-V, una intercara heterogénea tan sólo implica que el valor de la altura de barrera obtenido a partir de ellas sea un valor promedio de las alturas de barrera asociadas a dicha zona. Por tanto, podemos deducir que los valores proporcionados por las medidas CV ( $\phi_{fb}$ ) se aproximan más a los valores reales de la altura de barrera.

## 5.4. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado el efecto de la orientación de la superficie del sustrato en el crecimiento por electrodeposición de capas delgadas de Bi a través de la caracteriza-

ción electroquímica de las superficies, la caracterización morfológica y estructural de las capas de Bi, y la caracterización eléctrica de la intercara Bi/GaAs. Se han empleado dos orientaciones del GaAs, la (110) y la (111), que presentan distinta composición química, además de distinta geometría para la disposición de los átomos superficiales. Por otro lado, para discernir entre el efecto de la orientación del sustrato y el efecto del bloqueo de la superficie por  $H_{ads}$ , se han seguido dos procedimientos distintos para el crecimiento de las capas. En el procedimiento 1 se verán los efectos combinados de la capa de  $H_{ads}$  y la orientación de la superficie de GaAs, mientras que en el procedimiento 2 tan sólo se verá el efecto de la orientación de la superficie.

A partir de las CVs se han determinado las propiedades electroquímicas de ambas superficies. En ambos casos, la superficie de n-GaAs está bloqueada por una capa de  $H_{ads}$  que dificulta la reducción de los iones  $BiO^+$ . Una vez desorbido, la cinética de reducción de los iones  $BiO^+$  es similar en ambas orientaciones, aunque requiere una energía ligeramente mayor en el caso de la (111)B. Dada la degeneración de los sustratos, la barrera Schottky formada en la intercara Bi/GaAs es suficientemente delgada como para que los electrones la atraviesen por efecto túnel, permitiendo la disolución del Bi en ambas orientaciones. A pesar de ello, el comportamiento rectificante de la barrera se manifiesta en ambas orientaciones como una asimetría de los picos anódicos. A bajos potenciales, el coeficiente de transferencia de carga es bajo debido a que los electrones sólo pueden moverse del Bi al GaAs por efecto túnel a través de la barrera. A altos potenciales, la resistencia a la transferencia de carga se hace menor, ya que los electrones comienzan a saltar por encima de la barrera. En el caso de la orientación (111) el proceso de disolución es más favorable indicando una altura menor de la barrera Schottky y/o una mayor densidad de defectos en la intercara Bi/GaAs.

A partir de las curvas potencioestáticas se observa el efecto negativo de la capa de  $H_{ads}$  como un aumento de los tiempos de inducción y coalescencia de los núcleos, así como una disminución del ritmo de carga transferida. A pesar de que en todos los casos la nucleación es 3D y limitada por la difusión de los átomos  $BiO^+$ , la orientación del sustrato influye en el mecanismo de nucleación, siendo progresiva en el caso de la superficie (111)B y mixta en el caso de la superficie (110). Este hecho puede relacionarse con la diferente química

de cada orientación, puesto que la (111)B cuenta únicamente con átomos de As, mientras que la (110) cuenta tanto con átomos de As como de Ga en la misma proporción.

Las imágenes de AFM indican una dependencia de la morfología de la capa de Bi con la orientación del sustrato, a pesar de que todas ellas muestran una morfología de acuerdo con un crecimiento 3D. Debido al diferente desacoplo de los parámetros de red de los planos de Bi y los planos de GaAs en cada caso, la orientación (110) da lugar a islas redondeadas mientras que la (111)B a islas alargadas con una menor rugosidad. Por otro lado, las capas crecidas por el procedimiento 1, además de ser hasta un 20 % más rugosas, presentan zonas del sustrato sin recubrir como consecuencia del  $H_{ads}$  presente durante la nucleación de la capa.

La caracterización estructural de las capas mediante XRD evidencia aún más el efecto en el crecimiento de las capas, tanto de la orientación de la superficie del sustrato, como de la presencia de  $H_{ads}$ . La orientación del sustrato determina la textura de las capas de Bi: Bi(018) para el caso de GaAs(110) y Bi(012) para el caso de GaAs(111)B. En ambos casos la calidad cristalina fuera del plano es razonablemente alta, puesto que la inclinación promedio de los cristales de Bi con respecto al plano de GaAs es de  $0,6^\circ$  como máximo. Sin embargo, la mosaicidad de las capas es muy diferente en cada caso. En el caso de las capas crecidas sobre la orientación (110), los planos Bi(018) presentan una única colocación con respecto a los planos GaAs(110) y una mosaicidad despreciable. A partir de la representación de ambos planos cristalográficos, se ha concluido que las orientaciones  $[48\bar{1}]$  y  $[100]$  del plano Bi(018) son paralelas a las direcciones  $[001]$  y  $[1\bar{1}0]$  del plano GaAs(110). El desacoplo del parámetro de red es despreciable en la primera pareja de direcciones. Sin embargo, en el caso de la segunda, el desacoplo entre los parámetros de red es del 13 %. En el caso de las capas crecidas sobre GaAs(111)B, los cristales de Bi(012) presentan cuatro colocaciones posibles sobre el plano del sustrato, rotadas entre ellas  $30^\circ$ . Esto conlleva un mayor número de fronteras de grano en comparación con las otras capas, y por tanto, en una mayor densidad de estados superficiales en la intercara Bi/GaAs que puede dar lugar a una altura efectiva menor de la barrera Schottky. En ambas orientaciones, el efecto del  $H_{ads}$  implica una menor calidad cristalina en términos de una mayor dispersión de los cristales tanto dentro como fuera del plano.

La caracterización eléctrica de la intercara Bi/GaAs muestra una dependencia de la altura de la barrera Schottky tanto con la orientación del sustrato como con el procedimiento empleado en el crecimiento de la película de Bi. Las capas crecidas mediante el procedimiento 1 presentan alturas ligeramente superiores que podrían deberse a la presencia de  $H_{ads}$  atrapado en la intercara. Las capas crecidas sobre GaAs(110) presentan alturas de barrera mayores que las de las capas crecidas sobre la orientación (111)B, independientemente del procedimiento empleado. Esto podría deberse a una mayor densidad de estados superficiales en la intercara Bi/GaAs en el caso de la orientación (111)B.

Los cristales de Bi se colocan con respecto al plano de GaAs en una única posición dentro del plano, donde las direcciones GaAs[001] y GaAs[1 $\bar{1}$ 0] son paralelas a las direcciones Bi[48 $\bar{1}$ ] y Bi[100], respectivamente. En cuanto a la orientación GaAs(111)B, ésta induce una textura Bi(012) en las capas, con una alta calidad cristalina fuera del plano puesto que la inclinación promedio de los cristales es menor a 0,3 °. Sin embargo, estas capas presentan una alta mosaicidad por dos razones. En primer lugar, las direcciones Bi[2 $\bar{2}$ 1] y Bi[4 $\bar{2}$ 1] pueden colocarse paralelamente a las direcciones GaAs[1 $\bar{1}$ 0] y GaAs[0 $\bar{1}$ 1], y GaAs[1 $\bar{2}$ 1] y GaAs[ $\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ ], respectivamente. Esto implica cuatro colocaciones posibles de los granos de Bi dentro del plano del GaAs, rotadas entre sí 30 ° ya que es el ángulo entre las mencionadas direcciones de GaAs. En segundo lugar, la dispersión en la rotación de los granos de Bi se debe al ángulo de 86 ° formado por las direcciones Bi[2 $\bar{2}$ 1] y Bi[4 $\bar{2}$ 1]. Ya que estas orientaciones tienden a colocarse paralelas a las direcciones GaAs[1 $\bar{1}$ 0] y GaAs[ $\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ ], las cuales forman un ángulo de 90 ° entre sí, los granos de Bi basculan  $\pm 4$  ° en torno a dichas direcciones, dando lugar a una dispersión en la colocación de los granos dentro del plano de aproximadamente 8 °. Esta alta mosaicidad implica un mayor número de fronteras de grano y, por tanto, en una mayor densidad de estados superficiales en la intercara Bi/GaAs que pueden dar lugar a una altura efectiva menor de la barrera Schottky.

La morfología de las capas concuerda con una nucleación y crecimiento 3D en todos los casos. Sin embargo, la orientación de la superficie del sustrato repercute en la rugosidad de las capas a través de la textura inducida en ellas. Las capas crecidas sobre la orientación (110) son más rugosas que las crecidas sobre la orientación (111)B debido a la mayor

inclinación promedio de los granos de Bi. Por otro lado, la presencia de  $H_{ads}$  al comienzo del crecimiento de la capa de Bi, aumenta la rugosidad de éstas hasta un 20 % en ambas orientaciones.

# Capítulo 6

## Conclusiones

La presente tesis doctoral constituye un estudio acerca de la electrodeposición y caracterización de películas delgadas de Bi crecidas sobre sustratos de n-GaAs. Este estudio se encuentra dividido en tres bloques, cada uno asociado con un capítulo de este manuscrito. A continuación, se destacan las principales novedades aportadas por este trabajo.

### 1. Bloqueo del n-GaAs por hidrógeno adsorbido

En este primer bloque (capítulo 3) se estudia el bloqueo de la superficie de electrodos de n-GaAs, responsable de la baja calidad estructural y la alta porosidad de las películas delgadas de Bi.

- Las películas delgadas (50 nm) de Bi crecidas por electrodeposición sobre sustratos de n-GaAs, a bajos sobrepotenciales, y en condiciones de oscuridad y temperatura ambiente, presentan una baja calidad morfológica y estructural, además de una considerable porosidad.
- La baja calidad de las películas se debe a una alteración de la superficie del electrodo reflejada en las voltametrías cíclicas como un desplazamiento entre el primer y el segundo ciclo. A partir de una serie de CVs realizadas en distintas disoluciones, con distintos potenciales de retorno y distintas condiciones de iluminación, se ha concluido que la alteración de la superficie de los electrodos de n-GaAs se debe a la presencia de una capa de hidrógeno adsorbido ( $H_{ads}$ ).

- Esta capa se forma debido a los electrones transferidos del electrodo de n-GaAs al electrolito para alcanzar el equilibrio electroquímico cuando ambos se ponen en contacto. Como los electrones no pueden estar libres en la disolución, permanecen en la intercara ocupando estados superficiales o reaccionando con especies presentes en el electrolito, dando lugar a especies adsorbidas estables.
- Los protones se adsorben a la superficie de GaAs a través de enlaces As-H, formando una capa estable e impermeable a otros iones. Por tanto, la superficie queda bloqueada hasta que se aplica un potencial suficientemente negativo como para producir la reducción de los protones. Esta es la razón de que especies con potenciales de reducción más positivos que el potencial de reducción del hidrógeno (e.g. Bi, Au, Ag, Pt, Cu) vean su nucleación dificultada y den lugar a películas de baja calidad cristalina y porosas, en el caso de capas delgadas, o con alturas de barrera Schottky significativamente altas, en el caso de capas gruesas.

## 2. Desbloqueo de la superficie de n-GaAs

En el segundo bloque (capítulo 4) se proponen tres rutas para eliminar dicho bloqueo, indicando los inconvenientes de cada una de ellas y seleccionando la ruta óptima para la electrodeposición de Bi.

- Se han propuesto tres procedimientos para mejorar la compactación y la calidad, tanto cristalina como morfológica, de películas delgadas de Bi de 50 nm de espesor electrodepositadas sobre sustratos de n-GaAs.
- El primer procedimiento consiste en elevar la temperatura del electrolito para inducir una mejor colocación de los átomos de Bi que conlleve una mejora en la estructura cristalina. Sin embargo, este aumento de temperatura favorece la aparición de complejos  $\text{Bi}_x(\text{OH})_y^{+n}$  en el electrolito que dan lugar a un mayor número de procesos de reducción. Como resultado, las películas de Bi

obtenidas son continuas y compactas, pero policristalinas. Dicha policristalinidad es consecuencia del todavía presente bloqueo de la superficie de n-GaAs y de la existencia de fases amorfas en la película, debidas probablemente a la incorporación de alguno de los complejos de hidróxido de Bi a la capa.

- La segunda ruta involucra la iluminación del sustrato durante el crecimiento de Bi, ya que los huecos fotogenerados rompen los enlaces As-H de la superficie y, por tanto, la desbloquean. Sin embargo, el n-GaAs en medios ácidos sufre corrosión cuando se ilumina, de modo que su superficie se degrada tanto química como morfológicamente. Esto da lugar a una intercara heterogénea y con una más que probable alta densidad de estados superficiales, lo que conllevaría una menor altura efectiva de la barrera Schottky y una considerable dispersión de los electrones en la intercara. Todos estos efectos dificultarían la interpretación de las medidas de transporte realizadas en la capa Bi, ya que podría haber fugas de corriente de la capa al sustrato.
- Finalmente, se ha propuesto una tercera rutina que consiste en realizar una CV inmediatamente antes del crecimiento de la película de Bi. Este es el mejor procedimiento de los tres, ya que la desorción de  $H_{ads}$  se produce sin dañar la superficie del sustrato y sin alterar la composición química del electrolito. Con esta ruta se obtienen películas delgadas de mayor calidad cristalina, ya que son compactas y están altamente texturadas en la dirección Bi[012]. Además, esta ruta puede llevarse a cabo en sustratos con un dopado suficientemente bajo como para realizar medidas de transporte en dichas capas de Bi.
- Se han propuesto dos fuentes de adsorción de hidrógeno sobre la superficie de n-GaAs: la transferencia de carga entre el n-GaAs y el electrolito para alcanzar el equilibrio electroquímico, y la interacción de los estados asociados a átomos superficiales de As con los protones del electrolito. Este último proceso es responsable de la readsorción de hidrógeno en condiciones de celda abierta y oscuridad.



### 3. Efecto de la orientación del sustrato en la electrodeposición de Bi

En el tercer bloque (capítulo 5) se muestra la influencia de la orientación de la superficie del sustrato en el crecimiento del Bi, así como en sus propiedades estructurales y en las características eléctricas de la intercara Bi/GaAs.

- A partir de sustratos de n-GaAs con orientaciones (110) y (111)B se ha observado la influencia de la composición química de la superficie en el mecanismo de nucleación de la capa de Bi y en las propiedades eléctricas de la intercara Bi/GaAs, mientras que la disposición de los átomos superficiales es determinante en la textura y calidad cristalina de la capa, además de en su morfología.
- Las CVs realizadas en ambas orientaciones muestran que la cinética de reducción de los iones  $\text{BiO}^+$  es similar en ambos casos, aunque requiere una energía ligeramente mayor en la orientación (111)B. El proceso de disolución en ambas orientaciones se produce por efecto túnel a bajos potenciales y por emisión termoiónica a altos potenciales. En el caso de la orientación (111)B, el proceso de disolución del Bi es más favorable que en el caso de la (110), indicando una menor altura de la barrera Schottky y/o una mayor densidad de estados superficiales en la intercara Bi/GaAs.
- La nucleación de las capas es 3D y limitada por la difusión de los átomos  $\text{BiO}^+$ . Sin embargo, la química de la superficie influye en el mecanismo de nucleación de la capa, siendo progresiva en el caso de contener únicamente átomos de As como sucede en la (111)B, y mixta si contiene tanto átomos de As como de Ga como en el caso de la (110).
- La estructura cristalina de las capas de Bi, así como su calidad, están fuertemente relacionadas con la disposición geométrica de los átomos superficiales en las diferentes orientaciones del GaAs. La orientación GaAs(110) induce una textura Bi(018) con una mosaicidad que puede considerarse nula, y una calidad dentro del plano considerablemente alta. Sin embargo, la orientación GaAs(111)B induce una textura Bi(012) con una mosaicidad considerable, pero

con una calidad dentro del plano muy alta. La mosaicidad de este último caso podría ser el origen de la aparente alta densidad de estados superficiales en la intercara Bi/GaAs. A partir de las medidas azimutales se han determinado las direcciones de los cristales de Bi y las direcciones de la superficie de GaAs que son paralelas entre sí.

- La morfología de las capas concuerda con una nucleación y crecimiento 3D en todos los casos. Sin embargo, la orientación de la superficie del sustrato repercute en la rugosidad de las capas a través de la textura cristalina inducida en ellas. Las capas crecidas sobre la orientación (110) son más rugosas que las crecidas sobre la orientación (111)B debido a la menor calidad cristalina fuera del plano de las primeras, reflejada en la mayor inclinación promedio de los granos de Bi con respecto al plano del sustrato.
- A partir de medidas eléctricas se ha caracterizado la barrera Schottky presente en la intercara Bi/GaAs. Las películas de Bi crecidas sobre GaAs(110) muestran alturas de barrera y valores de la masa efectiva de los electrones ligeramente superiores a las películas crecidas sobre GaAs(111)B. Esto podría deberse a una mayor densidad de estados superficiales en la intercara Bi/GaAs en el caso de la orientación (111)B en acuerdo con la mayor mosaicidad que presentan las capas de Bi crecidas sobre esta orientación.
- Ambas orientaciones presentan el bloqueo asociado con la capa de  $H_{ads}$ , ya que ambas contienen átomos de As. El efecto que produce dicha capa en la electrodeposición de Bi es muy similar en ambas orientaciones: introduce un retardo en el proceso de nucleación del Bi, ya que aumentan los tiempos de inducción y de coalescencia de los núcleos; disminuye la calidad cristalina de las capas tanto dentro como fuera del plano; aumenta la rugosidad de éstas; y da lugar a alturas de barrera ligeramente superiores.



# REFERENCIAS

- [1] P. Cucka and C. S. Barrett, “The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi,” *Acta Crystallographica*, vol. 15, pp. 865–872, 1962.
- [2] D. Schiferl and C. S. Barrett, “The crystal structure of arsenic at 4.2, 78 and 299 K,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, pp. 30–36, 1969.
- [3] X. Gonze, J. Michenaud, and J. Vigneron, “Ab initio calculations of bismuth properties, including spin-orbit coupling,” *Physica Scripta*, vol. 37, no. 5, p. 785, 1988.
- [4] G. Smith, “Anomalous skin effect in bismuth,” *Physical Review*, vol. 115, p. 1561, 1959.
- [5] R. T. Isaacson and G. A. Williams, “Alfvén-wave propagation in solid-state plasmas. III. Quantum oscillations of the Fermi surface of bismuth,” *Physical Review*, vol. 185, pp. 682–687, 1969.
- [6] J. Issi, “Low temperature transport properties of the group V semimetals,” *Australian Journal of Physics*, vol. 32, pp. 585–628, 1979.
- [7] R. Hartman, “Temperature dependence of the low-field galvanomagnetic coefficients of bismuth,” *Physical Review*, vol. 181, p. 1070, 1969.
- [8] G. Smith, G. A. Bara, and J. M. Rowell, “Effective g factor of electrons and holes in bismuth,” *Physical Review*, vol. 135, p. 1118, 1964.
- [9] M. Murata, D. Nakamura, Y. Hasegawa, T. Komine, T. Taguchi, S. Nakamura, C. M. Jaworski, V. Jovovic, and J. P. Heremans, “Mean free path limitation of ther-

- moelectric properties of bismuth nanowire,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 113706, 2009.
- [10] R. Reneker, “New oscillatory absorption of ultrasonic waves in bismuth in a magnetic field,” *Physical Review Letters*, vol. 1, pp. 440–442, 1958.
- [11] C. L. Chien, K. Liu, and P. C. Searson, “Finite-size effects in bismuth nanowires,” *Physical Review B*, vol. 58, p. R14681, 1998.
- [12] N. Garcia, Y. H. Kao, and M. Strongin, “Galvanometric studies of bismuth films in the quantum-size-effect region,” *Physical Review B*, vol. 5, p. 2029, 1972.
- [13] S. Farhangfar, “Quantum size effects in a one-dimensional semimetal,” *Physical Review B*, vol. 74, p. 205318, 2006.
- [14] P. B. Alers and R. T. Webber, “The magnetoresistance of bismuth crystals at low temperatures,” *Physical Review*, vol. 91, pp. 1060–1065, 1953.
- [15] Y. F. Ogrin, V. N. Lutsii, M. U. Arifova, V. I. Kovalev, V. B. Sandomirskii, and M. I. Elinson, “Temperature dependence of the resistivity and of the Hall coefficient of size-quantized bismuth films,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 26, p. 714, 1968.
- [16] F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien, Y. Leprince-Wang, K. Yu-Zhang, and K. Han, “Shubnikov-de Haas oscillations in electrodeposited single-crystal bismuth films,” *Physical Review B*, vol. 61, p. 6631, 2000.
- [17] T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molares, S. Karim, and R. Neumann, “Oscillations of electrical conductivity in single bismuth nanowires,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 125425, 2008.
- [18] E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, O. N. Nashchekina, A. V. Meriuts, and M. S. Dresselhaus, “Quantum size effects and transport phenomena in thin Bi layers,” *Microelectronics Journal*, vol. 40, p. 728, 2009.

- [19] Y. F. Ogrin, V. N. Lutsii, and M. I. Elinson, “Observation of quantum size effects in thin bismuth films,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 3, pp. 114–118, 1966.
- [20] C. A. Hoffman, J. R. Meyer, F. J. Bartoli, A. D. Venere, X. J. Yi, C. L. Hou, H. C. Wang, J. B. Ketterson, and G. K. Wong, “Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films,” *Physical Review B*, vol. 48, p. 11431, 1993.
- [21] N. Marcano, S. Sangiao, C. Magén, L. Morellón, M. R. Ibarra, M. Plaza, L. Pérez, and J. M. D. Teresa, “Role of the surface states in the magnetotransport properties of ultrathin bismuth films,” *Physical Review B*, vol. 82, p. 125326, 2010.
- [22] N. Marcano, S. Sangiao, M. Plaza, L. Pérez, A. Fernández, R. Córdoba, M. C. Sánchez, L. Morellón, M. R. Ibarra, and J. M. D. Teresa, “Weak-antilocalization signatures in the magnetotransport properties of individual electrodeposited Bi nanowires,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 082110, 2010.
- [23] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Y. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito, and S. Hasegawa, “Role of spin-orbit coupling and hybridization effects in the electronic structure of ultrathin Bi films,” *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 146803, 2006.
- [24] H. T. Chu, P. N. Henriksen, , and J. Alexander, “Resistivity and transverse magnetoresistance in ultrathin films of pure bismuth,” *Physical Review B*, vol. 37, p. 720, 3900-3905.
- [25] T. Hirahara, K. Miyamoto, I. Matsuda, T. Kadono, A. Kimura, T. Nagao, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, and S. Hasegawa, “Direct observation of spin splitting in bismuth surface states,” *Physical Review B*, vol. 76, p. 153305, 2007.
- [26] A. V. Khvalkovskiy, V. Cros, D. Apalkov, V. Nikitin, M. Krounbi, K. A. Zvezdin, A. Anane, J. Grollier, and A. Fert, “Matching domain-wall configuration and spin-orbit torques for efficient domain-wall motion,” *Physical Review B*, vol. 87, p. 020402R, 2013.

- [27] M. Wada, S. Murakami, F. Freimuth, and G. Bihlmayer, “Localized edge states in two-dimensional topological insulators: ultrathin Bi films,” *Physical Review B*, vol. 83, p. 121310(R), 2011.
- [28] S. Sangiao, J. M. Michalik, L. Casado, M. C. Martínez-Velarte, L. Morellón, M. R. Ibarra, and J. M. D. Teresa, “Conductance steps in electromigrated Bi nanoconstrictions,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, p. 5132, 2013.
- [29] D. A. Borca-Tasciuc, M. S. Martín-González, A. Prieto, A. Stacy, T. Sands, G. Chena, M. A. Ryan, and J. P. Fleurial, “Thermal properties of electrodeposited bismuth telluride nanowires embedded in amorphous alumina,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, p. 6001, 2004.
- [30] M. E. Toimil-Molaes, “Characterization and properties of micro- and nanowires of controlled size, composition, and geometry fabricated by electrodeposition and ion-track technology,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 3, p. 860, 2012.
- [31] M. Martín-González, O. Caballero-Calero, and P. Díaz-Chao, “Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 24, p. 288, 2013.
- [32] A. S. Fedotov, S. K. Poznyak, L. S. Tsybulskaya, V. G. Shepelevich, I. A. Svito, A. Saad, A. V. Mazanik, and A. K. Fedotov, “Polycrystalline bismuth films: correlation between grain structure and electron transport,” *Physica Status Solidi B*, vol. 252, p. 2000, 2015.
- [33] M. Rudolph and J. J. Heremans, “Electronic and quantum phase coherence properties of bismuth thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 241601, 2012.
- [34] J. Chang, H. Kim, J. Han, M. H. Jeon, and W. Y. Lee, “Microstructure and magnetoresistance of sputtered bismuth thin films upon annealing,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 02390, 2005.

- [35] D.-H. Kim, S.-H. Lee, J.-K. Kim, and G.-H. Lee, “Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by RF magnetron sputtering,” *Applied Surface Science*, vol. 252, p. 3525, 2005.
- [36] D. L. Partin, J. Heremans, D. T. Morelli, C. M. Thrush, C. H. Olk, and T. A. Perry, “Growth and characterization of epitaxial bismuth films,” *Physical Review B*, vol. 38, p. 3818, 1988.
- [37] M. Lu, J. Zieve, A. van Hulst, H. M. Jaeger, T. F. Rosenbaum, and S. Radelaar, “Low-temperature electrical-transport properties of single-crystal bismuth films under pressure,” *Physical Review B*, vol. 53, p. 1609, 1996.
- [38] F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, and C. L. Chien., “Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films,” *Science*, vol. 284, pp. 1335–1337, 1999.
- [39] K. Liu, C. L. Chien, and P. C. Searson, “Finite-size effects in bismuth nanowires,” *Physical Review B*, vol. 58, p. R14 68, 1998.
- [40] P. M. Vereecken and P. C. Searson, “Electrochemical formation of GaAs/Bi Schottky barriers,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, p. 3135, 1999.
- [41] Z. L. Bao and K. L. Kavanagh, “Epitaxial Bi/GaAs(111) diodes via electrodeposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 022102, 2006.
- [42] L. Li, Y. Yang, X. Fang, M. Kong, G. Li, and L. Zhang, “Diameter-dependent electrical transport properties of bismuth nanowire arrays,” *Solid State Communications*, vol. 141, p. 492, 2007.
- [43] M. Plaza, M. Abuín, A. Mascaraque, M. A. González-Barrio, and L. Pérez, “Epitaxial growth of Bi ultra-thin films on GaAs by electrodeposition,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 134, p. 523, 2010.
- [44] A. Prados, R. Ranchal, and L. Pérez, “Blocking effect in the electrodeposition of Bi on n-GaAs in acidic electrolytes,” *Electrochimica Acta*, vol. 143, pp. 23–28, 2014.



- [45] A. Prados, R. Ranchal, and L. Pérez, “Strategies to unblock the n-GaAs surface when electrodepositing Bi from acidic solutions,” *Electrochimica Acta*, vol. 174, pp. 264–272, 2015.
- [46] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 1944.
- [47] N. Sato, *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. 1998.
- [48] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*. 2001.
- [49] J. G. Velasco, *Fotoelectroquímica de Semiconductores*. 2010.
- [50] Y. Gamburg and G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. SpringerLink : Bücher, Springer New York, 2011.
- [51] P. Allongue and E. Souteyrand, “Schottky barrier formation of various metals on n-GaAs (100) by electrochemical deposition,” *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 5, p. 1644, 1987.
- [52] R. Reineke and R. Memming, “High barrier GaAs/metal Schottky junctions produced by electrochemical metal deposition,” *Surface Science*, vol. 192, p. 66, 1987.
- [53] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, and P. C. Searson, “Electrochemical deposition of metals onto silicon,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, p. 1927, 1998.
- [54] D. Ensling, R. Hunger, D. Kraft, T. Mayer, W. Jaegermann, M. Rodriguez-Girones, V. Ichizli, and H. L. Hartnagel, “Pulse plating of Pt on n-GaAs (100) wafer surfaces: Synchrotron induced photoelectron spectroscopy and XPS of wet fabrication processes,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 200, pp. 432–438, 2003.
- [55] P. M. Vereecken, F. V. Kerchove, and W. P. Gomes, “Electrochemical behaviour of (100)GaAs in copper(II)–containing solutions,” *Electrochimica Acta*, vol. 41, p. 95, 1995.

- [56] A. D. Vrieze, K. Strubbe, W. P. Gomes, S. Formentb, and R. L. V. Meirhaegheb, "Electrochemical formation and properties of n-GaAs/Au and n-GaAs/Ag Schottky barriers: Influence of surface composition upon barrier height," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, p. 5297, 2001.
- [57] G. Smith, G. A. Bara, and J. M. Rowell, "Wet chemical cleaning process of GaAs substrates fo ready-to-use," *Journal of Crystal Growth*, vol. 264, p. 98, 2004.
- [58] T. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger, and W. Jaegermann, "Elementary processes at semiconductor/electrolyte interfaces: perspectives and limits of electron spectroscopy," *Applied Surface Science*, vol. 252, p. 31, 2005.
- [59] M. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, and W. Jaegermann, "Wet etching of GaAs(100) in acidic and basic solutions: a synchrotron-photoemission spectroscopy study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, p. 18510, 2008.
- [60] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. 1981.
- [61] H. Gerischer, A. Mauerer, and W. Mindt, "Nachweis einer intermediären radikals-  
struktur der germanium-oberfläche beim Übergang zwischen hydrid- und hydroxid-  
belegung," *Surface Science*, vol. 4, p. 431, 1966.
- [62] H. Gerischer and W. Mindt, "Über den mechanismus der elektrolytischen reduktion  
von wasserstoffperoxid an germanium in saurer lösung," *Surface Science*, vol. 4,  
p. 340, 1966.
- [63] H. Gerischer, "On the stability of semiconductor electrodes against photodecom-  
position," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*,  
vol. 82, p. 133, 1977.
- [64] H. Gerischer, "Photodecomposition of semiconductors thermodynamics, kinetics  
and application to solar cells," *Faraday Discussions of the Chemical Society*, vol. 70,  
p. 137, 1980.

- [65] H. Gerischer, "The role of semiconductor structure and surface properties in photoelectrochemical processes," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 150, p. 553, 1983.
- [66] T. Watanabe, S. Suzuki, K. Honda, and H. Gerischer, "Electronic states in liquids studied photoelectrochemically: photohole emission into  $\text{H}_2\text{O}$ ," *Chemical Physics Letters*, vol. 105, p. 12, 1984.
- [67] H. Gerischer and R. McIntyre, "A study of the charge and potential distribution at the semiconductor/electrolyte interface for the condition of degeneracy," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, p. 1363, 1985.
- [68] H. Gerischer, "The use of light in the study of interfacial electrochemical reactions," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 27, p. 63, 1988.
- [69] H. Gerischer, "The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry," *Electrochimica Acta*, vol. 35, p. 1677, 1990.
- [70] H. Gerischer, "Electrochemical behaviour of semiconductors under illumination," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 113, p. 1174, 1966.
- [71] H. Gerischer and W. Mindt, "The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction," *Electrochimica Acta*, vol. 13, p. 1329, 1968.
- [72] T. Solomun, R. McIntyre, W. Richtering, and H. Gerischer, "Surface stoichiometric changes of n-GaAs after anodic treatment: an XPS study," *Surface Science*, vol. 169, p. 414, 1986.
- [73] H. Gerischer, "Electrolytic decomposition and photodecomposition of compound semiconductors in contact with electrolytes," *Journal Vacuum Science Technology*, vol. 15, p. 1422, 1978.
- [74] P. Bindra, H. Gerischer, and D. M. Kolb, "Electrolytic deposition of thin metal films on semiconductor substrates," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 124, p. 1012, 1977.

- [75] H. Gerischer, "Heterogeneous electrochemical systems for solar energy conversion," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 52, p. 2649, 1980.
- [76] H. Gerischer, N. Müller, and O. Haas, "On the mechanism of hydrogen evolution at GaAs electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 119, p. 41, 1981.
- [77] W. H. Laflere, F. Cardon, and W. P. Gomes, "On the differential capacitance of the n- and p-type gallium arsenide electrodes," *Surface Science*, vol. 44, p. 541, 1974.
- [78] K. Schröder and R. Memming, "Analysis of trapping and recombination effects in photoelectrochemical processes at semiconductor electrodes: investigations at n-GaAs," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 89, p. 385, 1985.
- [79] J. Li and L. M. Peter, "Surface recombination at semiconductor electrodes. Part IV. Steady-state and intensity modulated photocurrents at n-GaAs electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 199, p. 1, 1986.
- [80] I. Uhlendorf, R. Reineke-Koch, and R. Memming, "Analysis of the hydrogen formation at GaAs electrodes by impedance spectroscopy investigations," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, vol. 99, p. 1082, 1995.
- [81] P. M. Vereecken and P. C. Searson, "Electrochemical deposition of Bi on GaAs(100)," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, p. C733, 2001.
- [82] M. Lebedev, T. Masuda, and K. Uosaki, "Charge transport at the interface of n-GaAs(100) with an aqueous HCl solution: electrochemical impedance spectroscopy study," *Surfaces, Interfaces, And Thin Films Semiconductors*, vol. 46, pp. 471–477, 2012.
- [83] B. H. Ern , M. Stchakovsky, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel, "Surface composition of n-GaAs cathodes during hydrogen evolution characterized by in situ ultraviolet-visible ellipsometry and in situ infrared spectroscopy," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 145, p. 447, 1998.

- [84] B. H. Ern , F. Ozanam, and J. -N. Chazalviel, “Dynamics of hydrogen adsorption on GaAs electrodes,” *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 4337, 1998.
- [85] B. H. Ern , F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel, “The mechanism of hydrogen gas evolution on GaAs cathodes elucidated by in situ infrared spectroscopy,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, p. 2948, 1999.
- [86] G. Oskam, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, “The influence of electrodeposited gold on the properties of III-V semiconductor electrodes - Part I. results of current-potential measurements on p-GaAs,” *Electrochimica Acta*, vol. 38, p. 291, 1993.
- [87] R. Schlesinger, S. Rogaschewski, and P. J. Janietz, “Electrochemically deposited copper schottky contacts on n-type GaAs for electron-beam-induced current measurements,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 120, pp. 687–694, 1990.
- [88] P. M. Vereecken, K. Rodbell, C. Ji, and P. C. Searson, “Electrodeposition of bismuth thin films on n-GaAs(110),” *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 121916, 2005.
- [89] M. S. Antelman and F. J. H. Jr., *The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*. 1982.
- [90] A. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Inorganic Chemistry*. 2001.
- [91] M. V. Lebedev, D. Ensling, R. Hunger, T. Mayer, and W. Jaegermann, “Synchrotron photoemission spectroscopy study of ammonium hydroxide etching to prepare well-ordered GaAs(100) surfaces,” *Applied Surface Science*, vol. 229, p. 226, 2004.
- [92] M. V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, and W. Jaegermann, “Etching of GaAs(110) with aqueous ammonia solution: A synchrotron-photoemission spectroscopy study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 21385–21389, 2010.
- [93] T. S nner, R. Herrmann, A. L ffler, M. Kamp, and A. Forchel, “Fine-tuning of GaAs photonic crystal cavities by digital etching,” *Microelectronic Engineering*, vol. 84, p. 1405, 2007.

- [94] M. C. Traub, J. S. Biteen, B. S. Brunschwig, and N. S. Lewis, "Passivation of GaAs nanocrystals by chemical functionalization," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, p. 955, 2008.
- [95] A. Prados, A. G. Fernández, L. Pérez, and R. Ranchal *En preparación*, 2016.
- [96] A. Chanda, S. Verma, and C. Jacob, "Etching of GaAs substrates to create As-rich surface," *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, p. 561, 2007.
- [97] K. W. Frese and S. R. Morrison, "Passivation and interface state studies on n-GaAs," *Applications of Surface Science*, vol. 8, p. 266, 1981.
- [98] S. E. Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Woodhead Publishing.
- [99] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, and B. Scharifker, "Electrochemical nucleation. Part I General considerations," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 138, pp. 225–239, 1982.
- [100] M. Avrami, "Kinetics of phase change. I General theory," *Journal of Chemical Physics*, vol. 7, p. 1103, 1939.
- [101] M. Avrami, "Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei," *Journal of Chemical Physics*, vol. 8, p. 212, 1940.
- [102] B. R. Scharifker and J. Mostany, "Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 177, pp. 13–23, 1984.
- [103] B. Scharifker and G. Hills, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation," *Electrochimica Acta*, vol. 28, pp. 879–889, 1983.
- [104] E. Barrera, M. Palomar-Pardavé, N. Batina, and I. González, "Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, p. 1787, 2000.

- [105] M. Palomar-Pardavé, I. González, A. Soto, and E. Arce, "Influence of the coordination sphere on the mechanism of cobalt nucleation onto glassy carbon," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 443, p. 125, 1998.
- [106] M. Hölzle, U. Retter, and D. Kolb, "The kinetics of structural changes in Cu adlayers on  $\text{Au}(111)$ ," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 371, p. 101, 1994.
- [107] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrer, and A. M. Baro, "WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, p. 013705, 2007.
- [108] T. Mitsunaga, "X-ray thin-film measurement techniques. II. Out-of-plane diffraction measurements," *The Rigaku Journal*, vol. 25, p. 7, 2009.
- [109] S. Kobayashi, "X-ray thin-film measurement techniques. IV. In-plane XRD measurements," *The Rigaku Journal*, vol. 26, p. 1, 2010.
- [110] C. Christides, T. Speliotis, M. Chatzichristidi, and I. Raptis, "Magneto-transport properties of  $[\text{Co/bi}]_n$  wire structures," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, p. 720, 2008.
- [111] P. Blood and J. W. Orton, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*. 1992.
- [112] E. Rhoderick, "Metal-semiconductor contacts," *Microelectronics Journal*, vol. 129, pp. 1–14, 1982.
- [113] F. Padovani and R. Stratton, "Field and thermionic-field emission in Schottky barriers," *Solid-State Electronics*, vol. 9, pp. 695–707, 1966.
- [114] P. M. Vereecken, L. Sun, P. C. Searson, M. Tanase, and D. H. Reich, "Magnetotransport properties of bismuth films on p-GaAs," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, p. 6529, 2000.
- [115] M. J. Madou and F. Cardon, "Cyclic-voltammetric study of n- and p-type GaP electrodes," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 82, p. 819, 1978.

- [116] M. B. Q. Argañaraz, C. I. Vázquez, and G. I. Lacconi, “Copper electrodeposition onto hydrogenated Si(1 1 1) surfaces: Influence of thiourea,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 639, p. 95, 2010.
- [117] Y. Zhao, F.-X. Deng, L.-F. Hu, Y.-Q. Liu, and G.-B. Pan, “Electrochemical deposition of copper on single-crystal gallium nitride(0001) electrode: nucleation and growth mechanism,” *Electrochimica Acta*, vol. 130, p. 537, 2014.
- [118] A. Llavona, L. Pérez, M. C. Sánchez, and V. de Manuel, “Enhancement of anomalous codeposition in the synthesis of Fe-Ni alloys in nanopores,” *Electrochimica Acta*, vol. 106, p. 392, 2013.
- [119] K. Rajeshwar and T. Mraz, “The n-GaAs/electrolyte interface: Evidence for specificity in lattice ion-electrolyte interactions, dependence of interfacial potential drops on crystal plane orientation to the electrolyte, and implications for solar energy conversion,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, p. 742, 1983.
- [120] Y. Nannichi, J.-F. Fan, H. Oigawa, and A. Koma, “A model to explain the effective passivation of the GaAs surface by  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  treatment,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, p. L2367, 1998.
- [121] H. Gerischer, *Physical Chemistry: an advanced treatise*, vol. 9A Electrochemistry. Academic Press; New York/London, 1970.
- [122] A. Bard, ed., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry Series, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1st ed.
- [123] A. Olin, “Studies on the hydrolysis of metal ions. 19. The hydrolysis of bismuth (III) in perchlorate medium,” *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 11, p. 1445, 1957.
- [124] Y. Huang, J. Luo, and D. G. Ivey, “Comparative study of GaAs corrosion in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  solutions by electrochemical methods and surface analysis,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 93, pp. 429–442, 2005.



- [125] W. P. Gomes and H. H. Goossens, “Electrochemistry of III-V compound semiconductors: Dissolution kinetics and etching,” 1994.
- [126] J. M. Woodall, P. Oelhafen, T. N. Jackson, J. L. Freeouf, and G. D. Pettit, “Photoelectrochemical passivation of GaAs surfaces,” *Journal of Vacuum Science and Technology. B*, vol. 1, p. 795, 1983.
- [127] W. J. Pielth, G. Pfuhl, A. Felske, and W. Badawy, “Photoetching of III/V semiconductors,” *Electrochimica Acta*, vol. 34, pp. 1133–1140, 1989.
- [128] M. A. Henderson, “The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited,” *Surface Science Reports*, vol. 46, pp. 1–8, 2002.
- [129] J. O. Bockris and S. U. M. Khan, *Surface electrochemistry. A molecular approach*. 1993.
- [130] H. L’uth, *Surface and Interfaces of Solid Materials*. Springer, third ed., 1995.
- [131] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein, “Atom-selective imaging of the GaAs(110) surface,” *Physical Review Letters*, vol. 58, p. 1192, 1987.
- [132] A. Zdyb, J. M. Olchowik, and M. Mucha, “Dependence of GaAs and Si surface energy,” *Materials-Science Poland*, vol. 24, pp. 1109–1114, 2006.
- [133] P. M. Rigano, C. Mayer, and T. Chierchie, “Electrochemical nucleation and growth of copper on polycrystalline palladium,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 248, p. 219, 1988.
- [134] A. Goodman and D. M. Perkins, “Metal-semiconductor barrier-height measurement by the differential capacitance method-degenerate one-carrier system,” *Journal of Applied Physics*, vol. 35, pp. 3351–3353, 1964.
- [135] X. Aymerich-Humet, F. Serras-Mestres, and J. Millán, “An analytical approximation for the Fermi-Dirac integral  $F_{3/2}(\eta)$ ,” *Solid-State Electronics*, vol. 24, pp. 981–982, 1981.

- [136] J. S. Blakemore, “Approximation for Fermi-Dirac integrals, especially the function  $F_{1/2}$  used to describe electron density in a semiconductor,” *Soli-State Electronics*, vol. 25, pp. 1067–1076, 1982.
- [137] D. Bimberg, R. Blachnik, M. Cardona, P. J. Dean, T. Grave, G. Harbeke, K. Hübner, U. K. W. Kress, O. Madelung, W. von Münch, U. Rössler, J. Schneider, M. Schulz, and M. S. Skolnick, *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, vol. 17a of *Condensed Matter*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [138] M. E. Kiziroglou, X. Li, A. A. Zhukov, P. A. J. de Groot, and C. H. de Groot, “Thermionic field emission at electrodeposited Ni-Si schottky barriers,” *Solid-State Electronics*, vol. 52, p. 1032, 2008.